

SÉRIE AO
N° D'ORDRE :
11487

THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PARIS VI

PAR

René PROST

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE

ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES ARGILES : INTERACTIONS EAU-MINÉRAL ET MÉCANISME DE LA RÉTENTION DE L'EAU

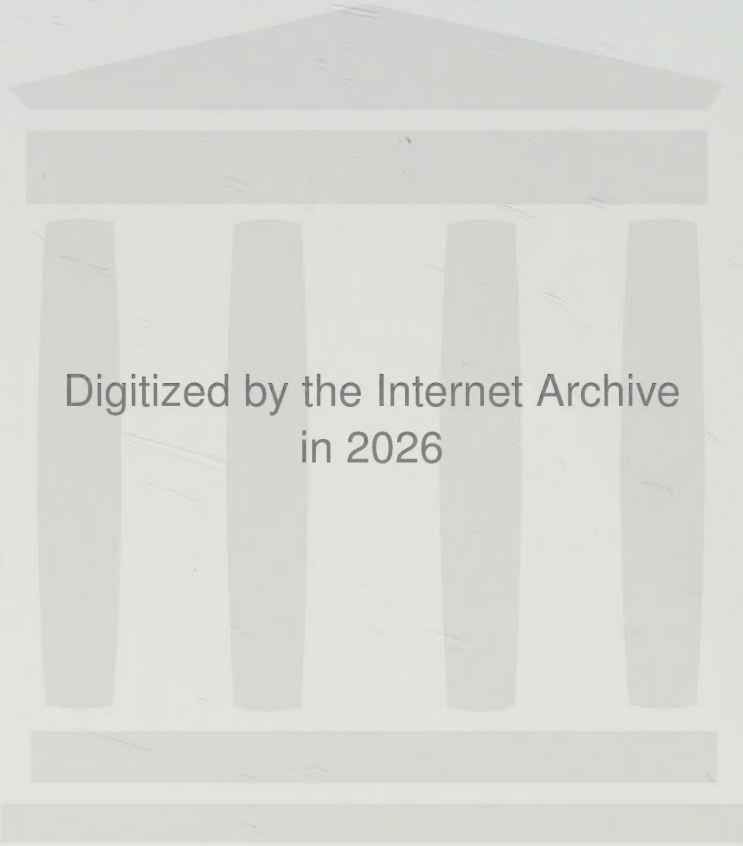
Soutenue le 14 mai 1975, devant la commission d'examen

composée de :

MM. BARCHEWITZ	<i>Président</i>
MAGAT	} <i>Examineurs</i>
AUTHIER	
FRIPIAT	
CHAUSSIDON	

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

149, rue de Grenelle, 75007 Paris



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549910_0009

SÉRIE AO
N° D'ORDRE :
11487

THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PARIS VI

PAR

René PROST

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE

ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES ARGILES : INTERACTIONS EAU-MINÉRAL ET MÉCANISME DE LA RÉTENTION DE L'EAU

Soutenue le 14 mai 1975, devant la commission d'examen

composée de :

MM. BARCHEWITZ	<i>Président</i>
MAGAT	} <i>Examineurs</i>
AUTHIER	
FRIPIAT	
CHAUSSIDON	

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

149, rue de Grenelle, 75007 Paris



NOTE AUX LECTEURS

Cette thèse a fait l'objet de deux articles publiés séparément dans les *Annales agronomiques* (vol. 26, n^{os} 4 et 5, 1975) :

- I. — Étude d'une zéolite (natrolite) et de deux minéraux fibreux (attapulgite et sépiolite);
- II. — Étude d'une smectite (hectorite).

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées dans un laboratoire du C. N. R. A. à Versailles. Que M. le Directeur Général de l'I. N. R. A., qui m'a permis d'entreprendre ces recherches, accepte mes sincères remerciements.

M. CHAUSSIDON, Chef du Département de Science du Sol de l'I. N. R. A., a assuré l'essentiel de ma formation scientifique. Ses encouragements ainsi que l'aide qu'il m'a apportée en mettant à ma disposition tous les moyens de travail nécessaires m'ont été très précieux. L'intérêt constant qu'il a manifesté pour ces recherches, les innombrables discussions que nous avons eues ensemble, m'ont grandement facilité la tâche. Je suis particulièrement heureux de pouvoir l'en remercier ici.

M. le Pr BARCHEWITZ m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse, je le prie de trouver ici l'assurance de ma respectueuse gratitude.

M. le Pr MAGAT et M. le Pr AUTHIER ont bien voulu s'intéresser à mes résultats, et ont accepté de faire partie du jury, je leur exprime mes plus vifs remerciements.

M. le Pr FRIPIAT a eu l'amabilité d'examiner mon travail. Sa bienveillance m'a été très précieuse. Les entretiens qu'il m'a accordés, et les nombreux et profitables conseils qu'il m'a donnés m'ont beaucoup aidé, je le prie de croire à ma profonde gratitude.

Je remercie M. HÉNIN, Directeur de Recherches à l'I. N. R. A., pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée pendant la période où il fut Chef du Département d'Agronomie. Le grand intérêt qu'il a toujours manifesté pour ce travail fut pour moi le meilleur encouragement.

Je remercie le Dr FARMER du Macaulay Institute d'Aberdeen, de m'avoir accordé avec bienveillance, conseils et assistance.

Je remercie le Pr SERRATOSA et le Dr SERNA du C. S. I. C. de Madrid des nombreux échanges de vues que nous avons eues à l'occasion des études effectuées sur la sépiolite.

J'adresse mes remerciements amicaux à M. RAUTUREAU et à tous ses collègues du C. R. S. O. C. I. d'Orléans, à M. PEZERAT ainsi qu'à toute son équipe de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, à M^{me} MAMY de l'I. T. F. de Boulogne et à M. ROBERT ainsi qu'à tous mes collègues du C. N. R. A. de Versailles qui m'ont apporté leur aide directement ou indirectement.

C'est avec plaisir que je remercie M. DUCAROIR et le Personnel technique du laboratoire pour l'efficacité de leur collaboration. Je remercie également le service du secrétariat pour l'aide qu'il m'a apportée dans la présentation de ce texte.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE D'UNE ZÉOLITE (NATROLITE) ET DE DEUX MINÉRAUX FIBREUX (ATTAPULGITE ET SÉPIOLITE)

CHAPITRE I

Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'eau présente dans les argiles

- A. — Données succinctes sur l'absorption infrarouge de l'eau.
- B. — Description sommaire des techniques utilisées pour l'étude de l'eau adsorbée sur les argiles par spectroscopie infrarouge.

CHAPITRE II

Étude de l'eau présente dans la natrolite, l'attapulгите et la sépiolite

- A. — La natrolite
 - 1. — Propriétés physico-chimiques du minéral.
 - 2. — Étude de l'eau présente dans la natrolite par spectroscopie infrarouge.
- B. — L'attapulгите
 - 1. — Propriétés physico-chimiques du minéral.
 - 2. — Identification et étude par spectroscopie infrarouge des états de l'eau au cours de la déshydratation du minéral.
- C. — La sépiolite
 - 1. — Propriétés physico-chimiques du minéral.
 - 2. — Identification et étude par spectroscopie infrarouge des états de l'eau au cours de la déshydratation du minéral.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE D'UNE SMECTITE (HECTORITE)

CHAPITRE III

Étude de l'eau présente dans l'hectorite

1. — Propriétés physico-chimiques du minéral.
2. — Identification et étude par spectroscopie infrarouge des états de l'eau au cours de la déshydratation du minéral.

CHAPITRE IV

Discussion générale

1. — Caractères généraux du spectre d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles.
 2. — Définition des différents états de l'eau qui apparaissent au cours de la déshydratation de l'argile.
 3. — Interactions des molécules d'eau adsorbées avec les hydroxyles du réseau de l'argile.
 4. — Interactions des molécules d'eau adsorbées avec le réseau de l'argile.
 5. — Détermination de la fraction de l'eau adsorbée qui est en contact avec la phase solide.
-

ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES ARGILES : INTERACTIONS EAU-MINÉRAL ET MÉCANISME DE LA RÉTENTION DE L'EAU ⁽¹⁾

I. — ÉTUDE D'UNE ZÉOLITE (NATROLITE) ET DE DEUX MINÉRAUX FIBREUX
(ATTAPULGITE ET SÉPIOLITE)

R. PROST

*Station de Science du Sol,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
78000 Versailles*

RÉSUMÉ

On définit d'abord, sur la base de critères d'absorption infrarouge, les états dans lesquels se trouvent les molécules d'eau au cours de la déshydratation de l'attapulgite et de la sépiolite. Puis, on étudie à l'aide de la technique de deutération partielle la structure des molécules d'eau correspondant à chacun de ces états.

On détecte sur tous les échantillons séchés à l'air la présence de molécules d'eau ayant la symétrie C_s . Dans le cas de la natrolite la symétrie C_s des molécules est due à la formation de liaison hydrogène entre l'un des hydroxyles de l'eau et un atome d'oxygène appartenant aux tétraèdres où Si^{++++} est substitué par Al^{+++} . Alors que dans le cas de l'attapulgite et de la sépiolite qui ne possèdent pas de substitution de Si^{++++} par Al^{+++} la symétrie C_s des molécules est due à la formation de liaison hydrogène entre molécules d'eau par l'intermédiaire d'un seul hydroxyle.

La déshydratation entraîne l'apparition d'états différents pour l'eau montrant la nécessité d'étudier le film d'eau adsorbé pour chacun des états défini précédemment par des méthodes ne perturbant pas l'arrangement des molécules d'eau : par exemple la spectroscopie infrarouge.

INTRODUCTION

La connaissance des relations eau-argile, essentielle pour une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques des argiles, implique, entre autre chose, la connaissance des mécanismes de l'hydratation des minéraux argileux.

La comparaison des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau obtenus avec la montmorillonite, l'hectorite et la beidellite saturée par du sodium (GLAESER *et al.*,

⁽¹⁾ Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques, soutenue à la Faculté des Sciences de Paris, le 14 mai 1975. La 2^e partie de ce travail paraîtra dans le n° 5, 1975 des *Annales agronomiques*.

1967) montre, qu'il existe de grandes différences suivant la nature de l'argile. L'isotherme de la beidellite-Na, dont le déficit de charge positive est localisé dans la couche tétraédrique, présente des « marches ». Par contre l'isotherme varie de façon continue dans le cas des minéraux qui ont leur déficit de charge positive localisé dans la couche octaédrique (montmorillonite, hectorite). Cette différence disparaît lorsque les trois échantillons sont saturés par du calcium.

Ces résultats traduisent incontestablement un effet du réseau et des cations compensateurs sur l'hydratation des argiles.

Par ailleurs, l'étude comparative des isothermes d'adsorption de la montmorillonite et de l'hectorite sodiques et les courbes représentant les espacements apparents d_{001} des feuillets en fonction des humidités relatives, révèle des domaines dans lesquels les échantillons continuent à fixer de l'eau alors que les espacements ne varient pratiquement pas. Ce qui permet de conclure à la complexité du mécanisme de l'hydratation des argiles.

On explique généralement ces résultats en supposant qu'il y a d'abord ouverture des feuillets de l'argile par suite de l'hydratation des cations compensateurs, puis ensuite, remplissage des espaces interlamellaires sans qu'il y ait de modification dans l'espacement des feuillets.

Cette hypothèse pose clairement le problème de la répartition de l'eau sur la surface de l'argile au cours de l'hydratation du minéral.

Cette analyse rapide montre que l'étude des mécanismes de l'hydratation des argiles implique la connaissance :

- des interactions des molécules d'eau entre elles, avec les cations compensateurs et avec le réseau de l'argile,
- de la répartition de l'eau sur la surface du minéral.

Les méthodes spectroscopiques sont, sans aucun doute, les mieux adaptées à ce type d'étude. En effet, l'évolution des spectres d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée sur l'argile, en fonction de la teneur en eau, montre pour certains échantillons un changement important dans le profil des bandes d'absorption de l'eau, mais aussi des modifications au niveau des bandes de vibration de valence des hydroxyles de constitution des argiles et des groupements Si—O du réseau.

L'intérêt porté à l'étude des mécanismes de l'hydratation des argiles nous a paru justifier une étude allant dans le sens d'une meilleure connaissance des interactions entre l'eau, les cations compensateurs et le réseau de l'argile. L'étude des états de l'eau doit permettre de mieux cerner le problème de la répartition de l'eau sur la surface.

Les résultats présentés ont été obtenus, d'une part, à l'aide de méthodes classiques (analyse thermopondérale, analyse thermique différentielle, diffraction des RX) et, d'autre part, par spectroscopie infrarouge. Dans le cadre de cette dernière méthode, nous avons souvent mis à profit, l'aptitude des protons des molécules d'eau à être remplacés par des atomes de deutérium pour faire des deutérations complètes ou partielles.

Les systèmes eau-argile étudiés dans cette première partie correspondent à des états de l'eau généralement bien définis dont la complexité croît quand on passe de la natrolite à la sépiolite. Leur connaissance est nécessaire pour entreprendre l'étude du mécanisme de l'hydratation des smectites.

CHAPITRE I

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ÉTUDE DE L'EAU PRÉSENTE DANS LES ARGILES

Nous commencerons ce chapitre par quelques rappels sur les vibrations fondamentales de la molécule d'eau vapeur et la notion de couplage intramoléculaire. Puis nous aborderons le problème des molécules d'eau associées en insistant plus particulièrement sur les notions de couplage intra et intermoléculaire, très importantes dans ce cas. Ensuite nous décrirons la méthode de deutération partielle qui a servi pour atténuer l'effet des couplages intra et intermoléculaires. La technique utilisée à cette occasion ayant déjà fait l'objet de publications (PROST, 1969, 1971, 1973, 1974), nous n'en ferons qu'une description sommaire. Le matériel employé est décrit dans l'annexe.

A. — DONNÉES SUCCINCTES SUR L'ABSORPTION INFRAROUGE DE L'EAU

La spectroscopie d'absorption infrarouge de l'eau vapeur, liquide ou de cristallisation, a fait l'objet d'un grand nombre de publications. L'ouvrage de EISENBERG et KAUFMANN (1969) et la monographie de FRANKS (1973) rassemblent l'essentiel des données physico-chimiques relatives aux différents états de l'eau et, en particulier, celles obtenues à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

I. — Vibrations moléculaires de la molécule d'eau vapeur : couplage intramoléculaire

Les molécules H_2O et D_2O appartiennent au groupe ponctuel C_{2v} et possèdent trois modes normaux de vibration (fig. 1) :

ν_1 et ν_2 de type A_1
 ν_3 de type B_1

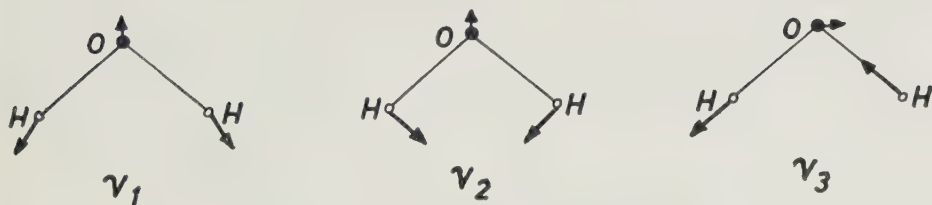


FIG. 1. — Modes normaux de vibration de la molécule d'eau vapeur

ν_1 : vibration de valence symétrique
 ν_2 : vibration de déformation angulaire
 ν_3 : vibration de valence antisymétrique

Il existe entre le produit des carrés des fréquences $\nu_1^2 \cdot \nu_2^2$ de H_2O et $\nu_1'^2 \cdot \nu_2'^2$ de D_2O appartenant au type A_1 , une relation qui est la loi d'isotopie, ou règle de TELLER et REDLICH (HERZBERG, 1945).

Pour le type B_1 , une relation similaire existe entre ν_3^2 et $\nu_3'^2$.

La molécule HOD appartient au contraire au groupe ponctuel C_s . Ces trois molécules sont définies par la même fonction potentielle V (fonction potentielle de molécules isotopiques), la fonction cinétique T diffère d'une molécule à l'autre.

Le calcul des fréquences propres de ces trois molécules peut être obtenu par la méthode de WILSON (1955) faisant intervenir les fonctions V et T . En accord avec l'expérience, on obtient les fréquences indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Fréquences de vibration des bandes d'absorption de la molécule d'eau vapeur
(BENEDICT *et al.*, 1956)

Molécule	H_2O	HOD	D_2O
ν_1 (cm^{-1})	3 656,65	2 726,73	2 671,46
ν_2 (cm^{-1})	1 594,59	1 402,20	1 178,33
ν_3 (cm^{-1})	3 755,79	3 707,47	2 788,05

Une autre façon de s'exprimer, consiste à considérer que les vibrations de valence ν_1 et ν_3 sont la conséquence d'un couplage intramoléculaire. D'après FIFER et SCHIFFER (1970), KLING et SCHIFFER (1971), la substitution d'un proton de H_2O par un atome de deutérium, rend le couplage intramoléculaire négligeable. Il en résulte pour la molécule de HOD que l'énergie de vibration à la fréquence ν_3 est plus particulièrement localisée dans le vibreur OH, tandis que l'énergie de vibration à la fréquence ν_1 est plus particulièrement localisée dans le vibreur OD.

Bien que cela ne soit pas rigoureux, nous adopterons, dans la suite, la terminologie utilisée par la plupart des auteurs, dont SCHIFFER *et al.* Nous dirons, comme eux, que la substitution d'un proton de H_2O par un atome de deutérium entraîne la suppression des couplages intramoléculaires, et nous désignerons les groupes OH et OD de la molécule de HOD par groupes OH ou OD découplés.

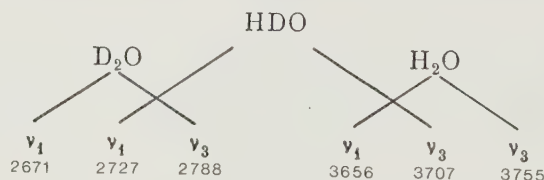


FIG. 2. — Position relative des bandes de H_2O , HOD et D_2O

On remarque, expérimentalement, que la fréquence de $3\,707\text{ cm}^{-1}$ des groupes OH découplés par échange isotopique de H avec D, est voisine de la moyenne des

fréquences de vibration de valence de H_2O (fig. 2). De même, la fréquence de $2\,727\text{ cm}^{-1}$ des groupes OD découplés est voisine de la moyenne des fréquences de vibration de valence de D_2O (fig. 2). Ces résultats, qui corroborent l'analyse de SCHIFFER *et al.*, montrent que la fréquence des groupes OH ou OD découplés peut en première approximation être considérée comme la fréquence propre de l'oscillateur OH ou OD. Les fréquences des modes normaux de la molécules H_2O ou D_2O , situées de part et d'autre de la fréquence propre de l'oscillateur, étant la conséquence du couplage des deux oscillateurs OH ou OD.

Cette analyse, qui n'est pas rigoureuse, permet cependant de rendre compte de façon extrêmement simple du déplacement relatif des fréquences des bandes d'absorption de la molécule d'eau au cours de la deutération. Nous développerons plus loin les conséquences pratiques de cette démarche.

2. — Conséquences spectroscopiques de l'association des molécules d'eau : couplage intermoléculaire

Les molécules d'eau peuvent s'associer entre elles ou avec d'autres molécules en formant des liaisons hydrogène. Ceci entraîne, en plus d'une forte augmentation de l'intensité d'absorption, un abaissement des fréquences de vibration de valence ν_1 et ν_3 et une augmentation de fréquence de la bande de vibration de déformation angulaire ν_2 (SAUMAGNE et JOSIEN, 1958 ; SAUMAGNE, 1970 ; BELLAMY *et al.*, 1971). Le déplacement en fréquence de la bande de vibration de valence antisymétrique est plus important que celui correspondant à la vibration de valence symétrique. Il apparaît par conséquent une diminution de l'écart entre les fréquences ν_1 et ν_3 , au fur et à mesure que l'interaction moléculaire croît (GREINACHER *et al.*, 1955). Enfin l'association de molécules d'eau entre elles ou autour d'un cation engendre la formation de couplages intramoléculaires qui modifient le nombre et la position des bandes d'absorption (FALK et FORD, 1966 ; FIFER et SCHIFFER, 1970, 1971).

3. — Utilisation de la technique de deutération partielle pour rendre négligeable l'effet des couplages inter et intramoléculaires

La deutération partielle consiste à remplacer, dans des proportions convenables, un certain nombre de protons d'un ensemble de molécules d'eau associées par des atomes de deutérium (FALK et KNOP, 1973). Deux taux de substitution de H par D sont particulièrement intéressants à considérer (KLING et SCHIFFER, 1971).

a) Le taux de substitution de H par D pour lequel il y a une probabilité très faible d'avoir deux molécules H_2O voisines dans l'ensemble des molécules d'eau associées considéré. Cette situation entraîne pratiquement la suppression des couplages entre la molécule de H_2O et les molécules de D_2O qui l'entourent. On dit que cette molécule de H_2O , isolée au milieu de molécules de D_2O ou de HOD, est découplée (KLING et SCHIFFER, 1971).

Le spectre d'absorption infrarouge de chaque molécule de H_2O découplée est simplifié par suite de l'élimination des bandes dues aux couplages intermoléculaires. Il n'apparaît plus que les trois bandes dues aux modes normaux de vibration de la molécule de H_2O .

Dans l'ensemble des molécules d'eau associées considéré, le nombre des bandes

d'absorption observables sur le spectre des molécules d'eau découplées n'est plus alors fonction que du nombre des types différents de molécules d'eau qui peuvent être individualisés.

La distinction des types différents de molécules d'eau dans l'ensemble considéré est fonction le plus souvent de l'intensité des liaisons hydrogène qui associent les molécules d'eau les unes aux autres.

Deux cas peuvent se présenter :

1. Les deux hydroxyles de la molécule d'eau découplée contractent des liaisons hydrogène de même intensité. Ce type de molécules d'eau à la symétrie C_{2v} .

2. Les deux hydroxyles de la molécule d'eau découplée contractent des liaisons hydrogène de force différente. Ce type de molécules d'eau à la symétrie C_s .

Il peut naturellement exister à l'intérieur de chacun de ces deux grands groupes, des sous-groupes qui se différencient par l'intensité des liaisons hydrogène contractées. En effet une molécule d'eau qui a ses deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène faibles ou dans des liaisons hydrogène fortes conserve la symétrie C_{2v} , mais donne des bandes d'absorption à des fréquences différentes. Il en est de même pour les molécules d'eau de symétrie C_s .

En conséquence, le nombre de bandes d'absorption observées sur le spectre infrarouge des molécules d'eau découplées, donne des indications sur le nombre de types différents de molécules d'eau présentes dans l'ensemble des molécules d'eau associées considéré.

b) Le taux de substitution de H par D, envisagé maintenant, est celui pour lequel il y a une probabilité très faible d'obtenir deux groupes OH voisins dans l'ensemble des molécules d'eau associées considéré. Cette situation entraîne pratiquement la suppression des couplages intra et intermoléculaires pour les molécules contenant un groupe OH. On dit que ce groupe OH, isolé au milieu de groupes OD, est découplé. On observe alors dans le domaine des vibrations de valence OH, un spectre d'absorption infrarouge simplifié, par suite du déplacement de fréquence d'un des modes de vibration de la molécule HOD dans le domaine des vibrations de valence OD.

Bien que cela reste approximatif, on peut également considérer que les fréquences des bandes de vibration de valence des groupes OH découplés, correspondent aux fréquences propres des oscillateurs OH. Ceci revient à considérer les groupes OH découplés comme des groupements fonctionnels.

En conséquence, le nombre de bandes d'absorption observées dans le domaine des vibrations de valence OH, n'est plus alors fonction que du nombre des types différents de groupes OH individualisés dans l'ensemble des molécules d'eau associées considéré. Cette distinction est fonction de l'intensité des liaisons hydrogène dans lesquelles les hydroxyles de l'eau sont engagés. On identifie les groupes OH inclus dans des liaisons hydrogène et ceux qui ne le sont pas ; les premiers ayant une fréquence d'absorption inférieure à celle des seconds.

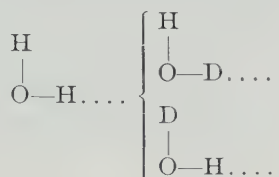
Les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'examen des bandes dues aux groupes OD découplés ou aux molécules de D_2O découplées.

La combinaison des résultats obtenus pour ces deux stades de deutération partielle, permet le dénombrement des types différents de molécules d'eau présents dans le système, mais aussi l'identification de leur type de symétrie. En particulier, il est possible de déterminer si les deux groupes OH qui forment une molécule d'eau

sont identiques (symétrie C_{2v}) ou différents, par suite de la formation de liaisons hydrogène de forces inégales (symétrie C_s).

En effet, lorsqu'une molécule d'eau découplée a la symétrie C_{2v} , il est indifférent qu'un atome de deutérium se substitue à l'un ou l'autre des deux protons. On observe par conséquent, une seule bande d'absorption pour la vibration de valence OH de HOD.

Par contre, il n'en est pas de même lorsque la molécule d'eau découplée a la symétrie C_s par suite de la formation de liaisons hydrogène de forces inégales. Il apparaît dans ce cas deux ensembles de molécules HOD découplées :



- 1) les unes correspondant à la substitution effectuée sur l'hydroxyle engagé dans une liaison hydrogène forte,
- 2) les autres correspondant à la substitution effectuée sur l'hydroxyle engagé dans une liaison hydrogène faible.

L'existence de ces deux types de molécules HOD découplées entraîne le doublement du nombre des bandes d'absorption observables sur le spectre. Cette technique a été utilisée avec succès par un grand nombre d'auteurs, pour l'étude de l'eau de cristallisation des sels (FALK et KNOP, 1973). Le tableau 2 extrait d'un travail de SEIDL *et al.* (1969) indique le nombre de bandes d'absorption observables sur le spectre lorsqu'il y a n types de molécules d'eau découplées, dont m ont la symétrie C_s , et le reste la symétrie C_{2v} .

Le décompte des bandes observables est fait lorsque la molécule d'eau découplée est H_2O , D_2O ou HOD. Chacun de ces états correspond à un niveau déterminé dans la deutération de l'ensemble des molécules d'eau associées considéré.

Pratiquement, nous avons fait des deutérations progressives des échantillons et nous avons admis que nous avons effectivement le spectre OD de HOD, c'est-à-dire dans la terminologie choisie, le spectre de groupements découplés, tant que n'apparaissait pas sur l'enregistrement de bande de déformation angulaire de D_2O . Quant au spectre des molécules découplées, nous avons admis qu'il correspondait aux enregistrements où les bandes de déformation angulaire de H_2O ou D_2O pouvaient juste être détectées.

L'utilisation du tableau de SEIDL *et al.* (1969) implique le dénombrement de toutes les bandes existantes. Son application est rendue difficile dans le cas de l'eau adsorbée sur les argiles, car il existe toujours plusieurs types de molécules d'eau dont les bandes d'absorption sont souvent larges et, par conséquent, mal résolues.

La résolution de deux bandes dépend avant tout de l'écart de fréquence $\Delta\nu$ entre les maximums et de la largeur à mi-hauteur des bandes $\Delta\nu_{1/2}$. LUCK et DITTER (1967-68) précisent que, dans le cas de deux bandes ayant le même coefficient d'extinction, on observe seulement une bande, si $\Delta\nu < 0,85 \Delta\nu_{1/2}$. Dans ces conditions, seule la position du maximum apparent varie en fonction de l'intensité

relative des bandes. Par ailleurs, PERRAM (1968) a montré qu'une bande gaussienne peut être la somme de deux bandes composantes, elles-mêmes gaussiennes. En conséquence, la présence d'une bande d'absorption sur le spectre n'implique pas l'existence d'une bande unique.

TABLEAU 2

Calcul du nombre de bandes observables dans le cas de molécules de H_2O , D_2O ou HOD découplées par deutération partielle appartenant à un ensemble de molécules d'eau associées

Molécule découplée	Vibration	Fréquence approximative en cm^{-1}	Nombre de bandes observables selon la symétrie de la molécule d'eau avant deutération		Nombre de bandes observables lorsque parmi les n types de molécules d'eau m ont la symétrie C_s ⁽¹⁾
			C_{2v}	C_s	
H_2O	Valence OH	3 450*	2	2	$2n$
	déformation HOH	1 650	1	1	n
D_2O	Valence OD	2 550*	2	2	$2n$
	déformation DOD	1 215	1	1	n
HOD	Valence OH	3 450	1	2	$n + m$
	Valence OD	2 550	1	2	$n + m$
	déformation HOD	1 460	1	2	$n + m$

* Les vibrations de valence des molécules H_2O et D_2O découplées sont masquées par les vibrations de valence de HOD et ne peuvent pas être observées avec précision.

⁽¹⁾ n représente le nombre total de molécules d'eau différentes. Cette différenciation s'opère, soit à partir de la symétrie C_{2v} ou C_s des molécules, soit en fonction de l'intensité des liaisons hydrogène que contracte chacun des hydroxyles. Une molécule a la symétrie C_{2v} lorsque ses deux hydroxyles sont engagés dans des liaisons hydrogène de même intensité. En outre, une molécule a la symétrie C_s lorsque ses deux hydroxyles sont engagés dans des liaisons hydrogène d'intensité différente. Dans le cas où m de ces types différents de molécules d'eau ont la symétrie C_s , le nombre de bandes de vibration observables lorsque ces molécules d'eau sont découplées est de : $2(n - m) + 2m = 2n$ pour les vibrations de valence OH de H_2O ou OD de D_2O , et de $(n - m)$ pour les vibrations de valence de OH de HOD des molécules qui ont la symétrie C_{2v} et de $2m$ pour les vibrations de valence OH de HOD des molécules qui ont la symétrie C_s , ce qui fait au total $n - m + 2m = n + m$ pour les vibrations de valence OH ou OD de HOD.

Le choix des systèmes découplés utilisés pour dénombrer les types de molécules d'eau et leur symétrie, doit être par conséquent adapté à chaque situation. Pratiquement on écrit l'ensemble des équations qui figurent dans le tableau 2. Comme le système doit rendre compte de la totalité des bandes observées dans chaque cas, on retient pour le calcul de n et m les deux équations qui donnent les valeurs de n et $n + m$ les plus grandes.

4. — *Effets de la formation de liaisons hydrogène non équivalentes sur les fréquences de vibration de valence de l'eau*

Nous venons de rappeler l'effet de la formation de liaisons hydrogène non équivalentes sur la symétrie de la molécule d'eau et, par conséquent, sur le nombre des vibrations fondamentales des molécules H_2O , D_2O et HOD découplées. Il s'y ajoute un effet sur l'intensité et les fréquences des vibrations de valence.

Nous avons expliqué dans le paragraphe précédent, que le nombre des bandes de vibration de valence OH des molécules HOD , dépend de la symétrie avant deutération des molécules H_2O découplées.

Si les molécules H_2O découplées ont la symétrie C_{2v} , la suppression des couplages par substitution d'un des deux protons par un atome de deutérium, donne une seule bande de vibration de valence OH dont la fréquence est voisine de la moyenne des fréquences des modes normaux des molécules H_2O découplées. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux présentés par BELLAMY *et al.* (1971). Nous admettons dans la suite, que la fréquence de la bande de vibration de valence OH des molécules HOD résultant de la deutération partielle de molécules H_2O découplées de symétrie C_{2v} , est la fréquence propre de l'oscillateur OH qui constitue ces molécules. Nous traiterons ce groupe OH de HOD comme un groupement fonctionnel. Les fréquences des modes normaux de ces molécules H_2O , situées de part et d'autre de la fréquence propre de l'oscillateur OH, apparaissent alors comme la conséquence du couplage entre les deux oscillateurs OH composant la molécule.

Si, maintenant, les molécules H_2O découplées ont la symétrie C_s , la suppression des couplages par substitution d'un des deux protons de la molécule par un atome de deutérium, donne deux bandes de vibration de valence OH. Les fréquences de ces bandes sont déplacées du même nombre de cm^{-1} vers la fréquence moyenne des modes normaux des molécules H_2O découplées. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux présentés par BELLAMY et PACE (1972).

Nous admettons par la suite que les fréquences des bandes de vibration de valence des molécules HOD résultant de la deutération partielle de molécules H_2O découplées de symétrie C_s , sont les fréquences propres des oscillateurs OH qui constituent ces molécules. Nous les traiterons comme des groupements fonctionnels. Les fréquences des modes normaux de ces molécules H_2O découplées, situées de part et d'autre des fréquences propres des oscillateurs OH, apparaissent alors comme la conséquence du couplage résiduel entre les deux oscillateurs OH qui constituent la molécule.

Sans indiquer clairement la nature des couplages mis en cause, BELLAMY et PACE (1972) précisent que l'écart entre les fréquences propres des oscillateurs OH découplés est une mesure de la différence des forces des liaisons hydrogène que contraignent les hydroxyles des molécules H_2O découplées de symétrie C_s .

Enfin d'après BELLAMY et PACE (1972), l'écart entre les fréquences propres des oscillateurs OH découplés et les fréquences des modes normaux des molécules H_2O découplées, est une mesure de l'intensité du couplage résiduel entre les deux oscillateurs OH qui constituent la molécule.

Nous avons montré dans ce chapitre comment il est possible de rendre compte, à partir de la notion de couplage du spectre de molécules d'eau associées par des

liaisons hydrogène de force différente. C'est ce concept que nous utiliserons dans la suite de notre travail.

Pratiquement, deux cas doivent être envisagés : celui où la molécule d'eau n'a qu'un seul hydroxyle inclus dans une liaison hydrogène (complexe 1 : 1) et celui où les deux groupes OH de la molécule d'eau sont inclus dans des liaisons hydrogène de forces différentes (complexe 2 : 1).

a) Complexes 1 : 1.

D'après BELLAMY et PACE (1972) le couplage entre les deux groupes OH est d'autant plus réduit que les liaisons hydrogène sont de force différente. Par ailleurs, la formation de complexes 1 : 1 avec l'eau, entraîne un déplacement en fréquence de la bande à plus haute fréquence relativement faible, comparé à celui de la bande basse fréquence (SAUMAGNE, 1970 ; BELLAMY *et al.*, 1971). Enfin, la bande à plus haute fréquence reste fine tandis que la bande à plus basse fréquence s'élargit et augmente d'intensité.

b) Complexes 2 : 1.

D'après ces mêmes auteurs la formation d'une seconde liaison hydrogène affaiblit la liaison hydrogène existante.

5. — Utilisation de la deutération partielle pour l'étude des groupes OH découplés

Lorsque le taux de substitution des protons de l'eau par des atomes de deutérium est suffisant pour que la probabilité d'avoir deux groupes OH voisins reste faible, on peut alors considérer que le spectre d'absorption des groupes OH est celui de groupements fonctionnels. Cette notion présente plusieurs aspects intéressants.

a) Étude du caractère dichroïque.

Comme il est précisé plus loin, les spectres infrarouges de l'eau adsorbée sur l'argile, sont obtenus avec des dépôts orientés. L'axe *c* de chacun des petits monocristaux qui constituent le dépôt est voisin de la normale au plan du dépôt ; les axes *a* et *b* occupent toutes les directions de ce plan.

Dans la mesure où les molécules d'eau situées près de la surface de l'argile possèdent une orientation induite par la surface du feuillet, leurs moments de vibration sont dirigés suivant les génératrices d'un cône, dont l'axe est la normale au plan du dépôt orienté.

L'absorption du rayonnement infrarouge non polarisé est, par conséquent, fonction de l'angle du moment de vibration avec la normale au plan de l'onde électromagnétique incidente. De ce fait, l'absorption du rayonnement infrarouge incident est modifiée lorsqu'on fait varier l'angle de la normale au plan du dépôt orienté avec la normale au plan de l'onde électromagnétique incidente.

Le caractère dichroïque désigne, la variation de l'intensité des bandes d'absorption, en fonction de l'angle de la normale au dépôt avec la direction du faisceau infrarouge incident.

Dans le cas de groupes OH découplés, le moment de vibration est pratiquement

confondu avec l'axe de la liaison O—H. Ainsi, dans l'éventualité où la bande d'absorption d'un groupe OH découplé est dichroïque, on peut en déduire l'angle du moment de vibration avec le plan de l'onde électromagnétique incidente.

b) *Calcul du rapport de deutération.*

Le calcul, puis l'utilisation du rapport de deutération, ne donnent de valeurs convenables que s'ils s'effectuent sur des bandes d'absorption de groupes découplés. Il est généralement pris égal à 1,36 (FARMER et RUSSELL, 1971).

c) *Détermination des distances O—O des liaisons hydrogène O—H...O. Estimation de la force des liaisons hydrogène.*

L'utilisation de diagrammes qui donnent la distance O—O en fonction de la fréquence de la vibration de valence des groupes OH (NAKAMOTO *et al.*, 1955 ; NOVAK, 1974), n'est valable que dans la mesure où elle s'effectue à partir des fréquences des groupes hydroxyles découplés.

B. — DESCRIPTION SOMMAIRE DES TECHNIQUES UTILISÉES POUR L'ÉTUDE DE L'EAU ADSORBÉE SUR LES ARGILES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le principe des techniques utilisées a fait l'objet de plusieurs publications (PROST, 1969, 1974). Nous ne rappellerons ici que l'essentiel, concernant la préparation et le conditionnement des échantillons.

1. — Préparation des échantillons

Cette préparation doit répondre aux deux objectifs suivants : étude du dichroïsme des bandes d'absorption et possibilité de conditionnement en H₂O ou D₂O. Les films autoporteurs répondent parfaitement aux exigences citées plus haut.

a) *Préparation des films autoporteurs.*

Le film autoporteur est obtenu par évaporation lente d'une suspension d'argile sur une feuille de mylar. Le dépôt, qui est orienté dans le cas des smectites (hectorite), est séparé de son support en faisant glisser le dos de la feuille de mylar sur une arête vive.

La qualité des enregistrements obtenus avec ces films dépend naturellement des propriétés optiques du dépôt solide. L'étude de ces propriétés optiques a fait l'objet d'un travail publié (PROST, 1973) où nous proposons un moyen simple pour détecter l'effet Christiansen et des solutions pour en réduire les conséquences. Ce dernier point est particulièrement intéressant car certains des minéraux étudiés (natrolite, attapulgite et sépiolite) ne peuvent être soumis à un broyage trop poussé. Une solution satisfaisante consiste à préparer des dépôts homogènes de quelques μm d'épaisseur seulement.

b) *Aptitude des films autoporteurs à l'étude du caractère dichroïque des bandes d'absorption infrarouge.*

Dans le cas de films autoporteurs, préparés à partir de suspension d'hectorite, les particules élémentaires, qui ont la forme de rubans très plats, ont leur axe *c* voisin de la normale au plan du support. Par contre, les axes *a* et *b* des petits monocristaux prennent toutes les directions dans ce plan. En conséquence les vibreurs attachés à chaque cristallite, qui ont une direction bien déterminée par rapport aux axes du monocristal, sont répartis dans des directions parallèles aux génératrices d'un cône. Dans ce cas, l'étude du dichroïsme ne peut donc permettre que la détermination de l'angle des vibreurs avec le plan (*a*, *b*).

Nous avons vérifié que la formule établie par FRIPIAT *et al.* (1965) pour rendre compte de la variation d'intensité des bandes de vibration de valence des groupes OH de biotite en fonction

de l'angle d'incidence du faisceau sur le monocristal, pouvait être appliquée aux bandes de vibration de valence des groupes OH des films autoporteurs d'hectorite.

La formule suivante indique l'absorption lorsque le faisceau infrarouge non polarisé fait un angle α avec la normale au film.

$$A_{\alpha} = \log 2 - \log \left[e^{-\frac{2,3 A_0}{\cos r}} + e^{-4,6 A_0 (tg^2 r \times tg^2 v + \frac{1}{2}) \cos r} \right]$$

où : A_0 est l'absorption pour une incidence normale du faisceau sur le film ;

v l'angle du moment de vibration avec le plan du film ;

r l'angle de réfraction.

La courbe représentant A_{α} en fonction v a une forme exponentielle et, de ce fait, on n'observe que de faibles variations de A_{α} tant que v reste inférieur à 30° . Par contre, lorsque v est supérieur à 70° , A_{α} est alors très sensible à de petites variations de v .

Compte tenu de l'importance que revêt la connaissance du caractère dichroïque des bandes d'absorption, tous les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés et décrits dans l'annexe, sont équipés de porte-échantillons orientables.

2. — Conditionnement des films autoporteurs

a) Conditionnement en H_2O et en D_2O .

Nous avons mis à profit le fait que la deutération des hydroxyles de l'eau adsorbée est sélective vis-à-vis des hydroxyles de constitution du minéral, lorsque la température ne dépasse pas $200^\circ C$.

Ces expériences sont faciles à réaliser avec les films autoporteurs qui peuvent être conditionnés par simple contact de l'échantillon avec la vapeur de H_2O ou D_2O . Toutes les expériences que nous avons réalisées ont été effectuées dans une cellule et à l'aide de dispositifs dont nous donnons les schémas et une description détaillée dans l'annexe publiée à la fin de la 2^e partie.

La teneur en eau des échantillons est déterminée au moment même de l'enregistrement par pesée directe à l'aide d'une balance de quartz. Le dispositif utilisé est représenté par la figure 4 de l'annexe (1).

b) Conditionnement en température.

Il peut être fait, bien entendu, à l'air, dans un four, mais il est également possible de chauffer les échantillons en atmosphère contrôlée. Dans tous les cas, nous avons attendu que l'échantillon soit revenu à la température du spectrographe pour en faire l'enregistrement.

Par ailleurs, des enregistrements ont été réalisés à basse température. En effet, l'abaissement de température entraîne un déplacement des bandes de vibration de valence de l'eau vers les basses fréquences, d'autant plus important que les liaisons hydrogène qui associent les molécules d'eau entre elles sont intenses. Ceci revient à étirer le spectre vers les basses fréquences, avec pour effet d'accroître la résolution des bandes d'absorption situées à plus haute fréquence. Ce déplacement est progressif et on ne note pas de discontinuité aux teneurs en eau choisies pour les échantillons, dans le domaine de température que nous avons étudié ($+ 40^\circ C$, $- 125^\circ C$). Le dispositif utilisé est représenté par les figures 5 et 6 de l'annexe.

Les enregistrements ont été obtenus avec un appareil Beckman IR-7 ou IR-12.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'EAU PRÉSENTE DANS LA NATROLITE, L'ATTAPULGITE ET LA SEPIOLITE

Nous aborderons successivement dans ce chapitre, l'étude de l'eau présente dans la natrolite, l'attapulgitite et la sépiolite. Cet ordre correspond à une complexité croissante des systèmes eau-argile.

(1) L'annexe sera publiée à la suite de la 2^e partie de ce travail qui paraîtra dans le n° 5, 1973 des *Annales agronomiques*.

Pour chaque minéral l'étude comprend :

— Un rappel des données physico-chimiques et structurales essentielles que nous avons complétées en faisant de nouvelles expériences, chaque fois que cela était indispensable à une meilleure compréhension des relations eau-argile.

— Une étude des interactions eau-argile par spectroscopie infrarouge. Cette dernière se décompose en deux parties. On suit tout d'abord l'évolution des bandes d'absorption de l'eau et des hydroxyles de constitution du minéral en fonction de la teneur en eau de l'argile. Ceci, en vue de déterminer les différents états dans lesquels se trouvent les molécules d'eau, au cours de la déshydratation du minéral, mais aussi pour connaître les perturbations exercées par l'eau sur la fréquence des hydroxyles de constitution du minéral. Ensuite nous abordons, à l'aide de la technique de deutération partielle, l'étude de la structure et de l'arrangement des molécules d'eau dans chacun des états définis précédemment.

L'étude des relations eau-argile par spectroscopie infrarouge présente quelques difficultés. Les bandes d'absorption dues à l'eau sont généralement larges et donnent des spectres mal résolus. De plus, l'existence, en particulier dans le domaine $1\,200\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$, de bandes qui sont des harmoniques ou des bandes de combinaison de vibrations fondamentales du réseau, gêne l'interprétation des spectres dans cette région. En outre, le pouvoir adsorbant très élevé des produits étudiés et plus particulièrement des minéraux fibreux entraîne presque toujours la présence sur le spectre de l'argile de bandes dues à des hydrocarbures, vers $1\,300$ et $2\,900\text{ cm}^{-1}$ et à l'ion NH_4^+ , aux alentours de $1\,400$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$. L'absence de réversibilité dans les mécanismes de la déshydratation et de la réhydratation des argiles partiellement déshydratées par chauffage, nous a souvent contraint à prendre plusieurs échantillons pour une même expérience. Il est en effet apparu nécessaire de toujours partir d'échantillons séchés à l'air, amenés à la teneur en eau désirée, par un seul traitement.

Seules les caractéristiques spectroscopiques qui ont un rapport avec l'étude des états de l'eau dans les minéraux étudiés, sont discutés ici. Nous nous proposons d'aborder l'interprétation plus complète des enregistrements obtenus, dans des articles qui paraîtront ultérieurement.

A. — LA NATROLITE

I. — *Propriétés physico-chimiques du minéral*

L'échantillon de natrolite naturelle du Canada (Nouvelle Écosse) étudié, nous a été donné par M^{lle} CAILLÈRE du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

Ce tectosilicate se présente sous la forme d'aiguilles très fines de quelques millimètres de long et de $0,1$ à 5 micromètres d'épaisseur. Sa formule générale est : $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse thermopondérale et l'analyse thermique différentielle indiquent clairement l'existence d'une seule catégorie de molécules d'eau dont la température de départ est voisine de 300°C (PENG, 1955).

La structure de la natrolite a été établie de manière précise par MEIER (1960). La figure 3 montre l'arrangement des tétraèdres et la place occupée par les ions Na^+ et les molécules d'eau à l'intérieur des canaux.

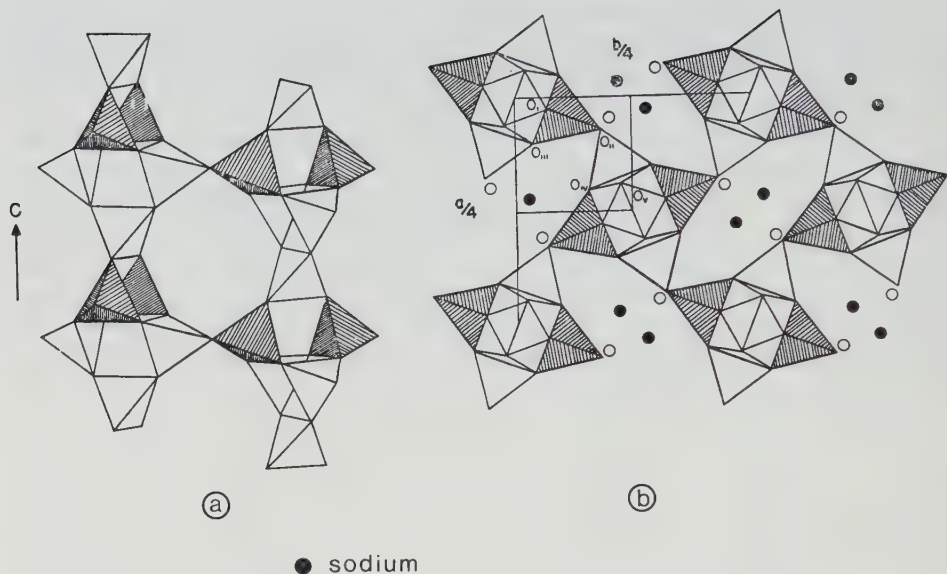


FIG. 3. — Structure de la natrolite

a : Association montrant les chaînes de tétraèdres de AlO_4 (hachurés) et SiO_4
b : Projection sur le plan (001). Les tétraèdres AlO_4 sont hachurés

Par ailleurs des mesures par diffraction de neutrons ont permis à TORRIE *et al.* (1964) de préciser la position des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Ces auteurs ont montré que chaque orbitale libre de l'eau est dirigée vers un ion Na^+ et que les protons sont tournés vers les atomes d'oxygène du réseau (fig. 4). L'esti-

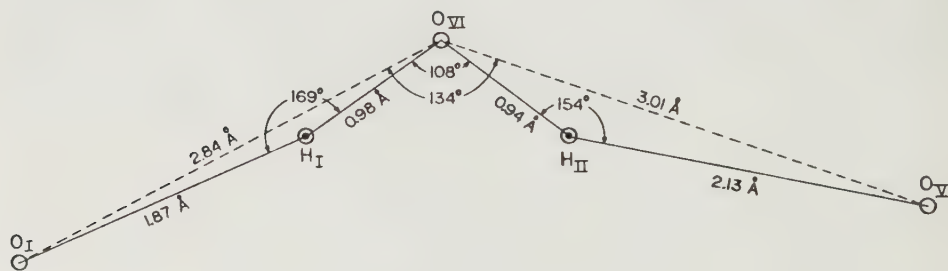


FIG. 4. — Configuration de la molécule d'eau et des atomes d'oxygène voisins dans la natrolite

Les atomes d'hydrogène se trouvent presque dans le plan $\text{O}-\text{O}-\text{O}$

mation précise des distances entre l'atome d'oxygène de l'eau et les atomes d'oxygène du squelette indique que l'un des deux groupes hydroxyles est inclus dans une liaison hydrogène.

2. — Étude de l'eau présente dans la natrolite par spectroscopie infrarouge

La figure 5 rassemble le spectre de l'eau présente dans la natrolite et les spectres correspondant à une deutération progressive de cet échantillon.

Le spectre infrarouge de l'eau présente dans la natrolite (fig. 5 a) est identique à celui publié par PANESH *et al.* (1967) et par OTSUKA *et al.* (1970).

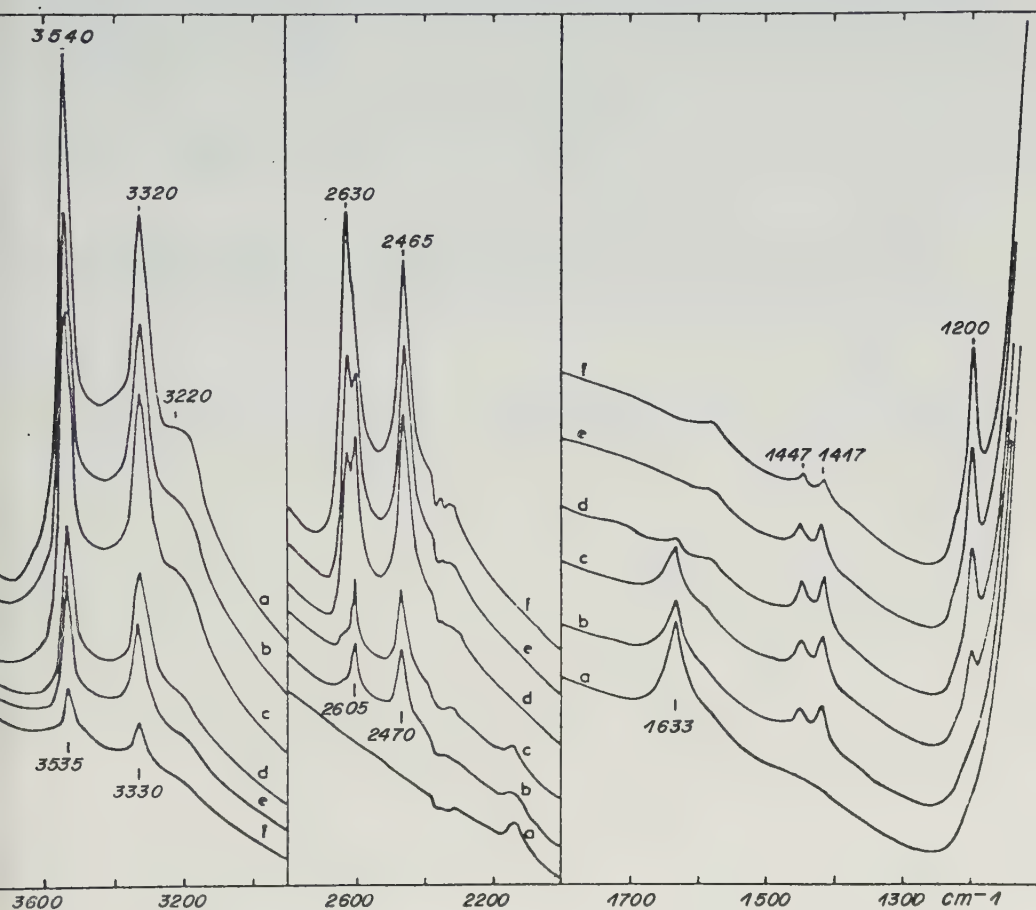


FIG. 5. — Spectre infrarouge de l'eau présente dans la natrolite pour des taux de substitution des protons par des atomes de deutérium croissants (spectres a, b, c, d, e et f)

Au cours de la deutération progressive, lorsque le taux de substitution de H par D est suffisant pour qu'il y ait formation de quelques molécules de D_2O , isolées par conséquent au milieu de molécules H_2O ou HOD , il n'apparaît qu'une seule bande de déformation angulaire de D_2O découplée (fig. 5 c). Réciproquement lorsque le taux de substitution de D par H est suffisant pour qu'il y ait formation de quelques molécules de H_2O , isolées au milieu de molécules de D_2O et HOD , il n'apparaît qu'une

seule bande de déformation angulaire de H_2O découplée (fig. 5 *d*). Ces résultats indiquent clairement l'existence d'une seule catégorie de molécules d'eau dans la natrolite, ce qui est conforme aux résultats de l'analyse thermopondérale.

Lorsque le taux de substitution de H par D est tel qu'il n'y a plus de bande de déformation angulaire de H_2O détectable (fig. 5 *f*), nous avons alors le spectre de groupements OH découplés, désignés plus couramment sous le nom de spectre OH de HOD. Réciproquement, lorsque le taux de substitution de D par H est tel qu'il n'y a plus de bande de déformation angulaire de D_2O détectable (fig. 5 *b*), nous obtenons alors le spectre de groupements OD découplés appelés aussi plus couramment, spectre OD de HOD. Les spectres OH ou OD de HOD sont caractérisés par la présence de deux bandes de vibration de valence à 3 330, 3 535 cm^{-1} et leurs homologues à 2 470, 2 605 cm^{-1} , et par deux bandes de vibration de déformation angulaire à 1 417, 1 447 cm^{-1} . Ces résultats analysés suivant les indications rassemblées dans le tableau 2, montrent que les molécules d'eau présentes dans la natrolite ont la symétrie C_s . On distingue deux types d'hydroxyles :

- a) les hydroxyles fortement associés par liaison hydrogène et dont la bande correspondante est située du côté des basses fréquences, vers 3 330 cm^{-1} ;
- b) les hydroxyles faiblement associés par liaison hydrogène et dont la bande correspondante est située du côté des hautes fréquences à 3 535 cm^{-1} .

Au cours de la deutération, lorsque la probabilité d'avoir des molécules de D_2O augmente (spectres *c*, *d*, *e* et *f* de la figure 5 entre 2 000 et 2 800 cm^{-1}), il se développe une bande résolue située à 2 630 cm^{-1} . Par contre, dans la région 3 000-4 000 cm^{-1} , lorsque la probabilité d'avoir des molécules de H_2O augmente (spectres *f*, *e*, *d*, *c*, *b* et *a* de la figure 5) on observe un déplacement du maximum d'absorption de 3 535 à 3 540 cm^{-1} . Cette augmentation de l'écart entre les fréquences des bandes de vibration de valence des hydroxyles, en passant des systèmes OH ou OD de HOD aux systèmes H_2O ou D_2O , est due à un couplage entre les deux hydroxyles de la molécule d'eau (BELLAMY et PACE, 1972). L'écart entre les fréquences des vibrations de valence de OH de HOD ou de OD de HOD traduit, quant à lui, la différence entre les forces des liaisons hydrogène que contractent les deux hydroxyles. Enfin, d'après BELLAMY et PACE, nous pouvons conclure à un découplage presque total entre les deux hydroxyles de la molécule d'eau, par suite de la formation d'une liaison hydrogène par un seul de ses hydroxyles.

Pour déterminer la distance O—O de la liaison hydrogène O—H...O nous avons utilisé le diagramme établi par NAKAMOTO *et al.* (1955). Ce diagramme représente la distance O—O en fonction de la fréquence de la vibration de valence des groupes OH. Pour cette détermination, nous avons pris les fréquences de vibration de valence des groupes OH de HOD (chap. I, § A, 5). On trouve qu'à la fréquence de 3 535 cm^{-1} correspond une distance O—O de 2,94 Å et à 3 330 cm^{-1} une distance O—O de 2,82 Å. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles données par TORRIE *et al.* (1964), soit respectivement 3,01 Å et 2,84 Å (fig. 4).

Nous attribuons la bande à plus basse fréquence (3 320 cm^{-1}), qui correspond à la distance O—O la plus courte, aux hydroxyles dirigés vers les atomes d'oxygène appartenant à des tétraèdres dont le centre est occupé par des ions Al^{+++} . Cette substitution de Si^{++++} par Al^{+++} , qui entraîne nécessairement l'apparition d'une surcharge négative sur chacun des atomes d'oxygène qui forment le tétraèdre, est à l'origine, pour la molécule d'eau, de liaisons hydrogène non équivalentes (fig. 4).

Les deux orbitales libres de l'atome d'oxygène de l'eau sont tournées chacune vers un atome de Na^+ (TORRIE *et al.*, 1964). Dans ce minéral l'eau possède par conséquent un arrangement tétraédrique.

Pour terminer, nous signalons la disparition simultanée au cours de la deutération de l'épaulement à $3\,220\text{ cm}^{-1}$ et de la bande de déformation angulaire à $1\,633\text{ cm}^{-1}$. Cette évolution constitue un argument pour attribuer la bande à $3\,220\text{ cm}^{-1}$, à l'harmonique $2\nu_2$ de la bande de déformation angulaire ν_2 située à $1\,633\text{ cm}^{-1}$.

B. — L'ATTAPULGITE

1. — Propriétés physico-chimiques du minéral

Plusieurs échantillons ont été étudiés. Nous ne présenterons que les résultats qui concernent l'attapulgitite de Serradilla (Espagne). Cet échantillon nous a été fourni par le P^r SERRATOSA du Consejo Superior de Investigaciones Cientificas à Madrid.

Morphologie.

L'attapulgitite étudiée a un aspect crypto-cristallin différent de celui de carton bouilli évoqué pour d'autres échantillons de la famille des attapulgitites-palygorskites.

Analyse thermopondérale.

L'étude de la déshydratation de l'attapulgitite ou de la palygorskite par analyse thermopondérale (LONGCHAMBON, 1936 ; CAILLÈRE et HÉNIN, 1961 ; NATHAN, 1969 ; HAYASHI *et al.*, 1969 ; VENIALE, 1972, etc.) montre qu'il existe plusieurs états pour l'eau présente dans ces minéraux. La courbe représentée sur la figure 6 a été obtenue

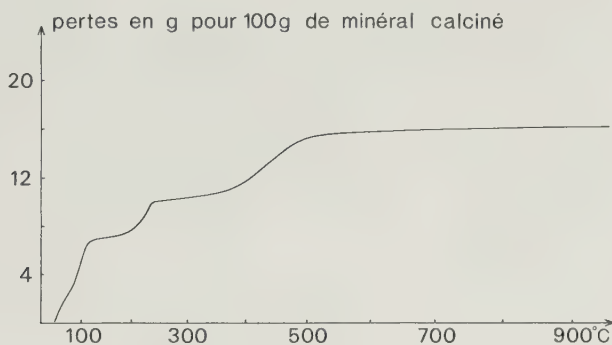


FIG. 6. — Courbe d'analyse thermopondérale de l'attapulgitite

à partir d'un échantillon d'attapulgitite de Serradilla débarrassé, par dissolution dans l'eau, du carbonate de calcium qu'il contient naturellement. L'élimination de l'eau se fait en quatre étapes successives. Les domaines de température ainsi que les pertes correspondant à chacune de ces étapes sont rassemblés dans le tableau 3.

On distingue, comme le rappellent CAILLÈRE et HÉNIN (1961) :

- l'eau zéolitique qui occupe la partie centrale des canaux,
- l'eau de cristallisation qui est liée aux cations octaédriques situés au bord des lattes,
- l'eau de constitution du minéral.

On remarque que la quantité d'eau zéolitique déterminée à partir de l'analyse thermopondérale de l'échantillon naturel ou traité est faible si on la compare aux valeurs données par CAILLÈRE et HÉNIN (1961).

TABLEAU 3

*Résultats de l'analyse thermopondérale
de l'attapulgite de Serradilla traitée afin d'éliminer le CaCO_3*

	Température de départ en °C	Pertes exprimées en p. 100 de l'échantillon calciné
H ₂ O zéolitique	< 80	3,2
	80-150	4,1
H ₂ O de cristallisation	150-300	3,4
H ₂ O de cristallisation + groupes OH de constitution	> 300	6

Composition chimique.

La formule de l'attapulgite de Serradilla a été établie à partir des résultats de l'analyse chimique publiée par ALVAREZ-ESTRADA et SANCHEZ-CONDÉ (1967). Nous avons considéré, comme le suggèrent les auteurs de l'analyse, que la totalité de l'oxyde de calcium provient du CaCO_3 contenu dans le minéral naturel. Une analyse effectuée au carinhographe donne une proportion de CaCO_3 compatible avec la quantité de CaO trouvée par analyse chimique. Enfin le traitement à l'eau de l'échantillon fait disparaître, sur la courbe d'analyse thermopondérale, un dernier départ à 640°C, dont l'importance est aussi compatible avec la quantité de CaO trouvée par analyse chimique.

La formule a été calculée sur la base de 21,5 atomes d'oxygène par demi-maille ⁽¹⁾ en appliquant la méthode développée par CAILLÈRE et HÉNIN (1963).



L'eau de cristallisation est incluse dans la formule.

⁽¹⁾ Le meilleur accord obtenu en faisant le calcul sur la base de 21,5 atomes d'oxygène correspond probablement au fait qu'un certain nombre de molécules d'eau de cristallisation sont remplacées par des groupes OH.

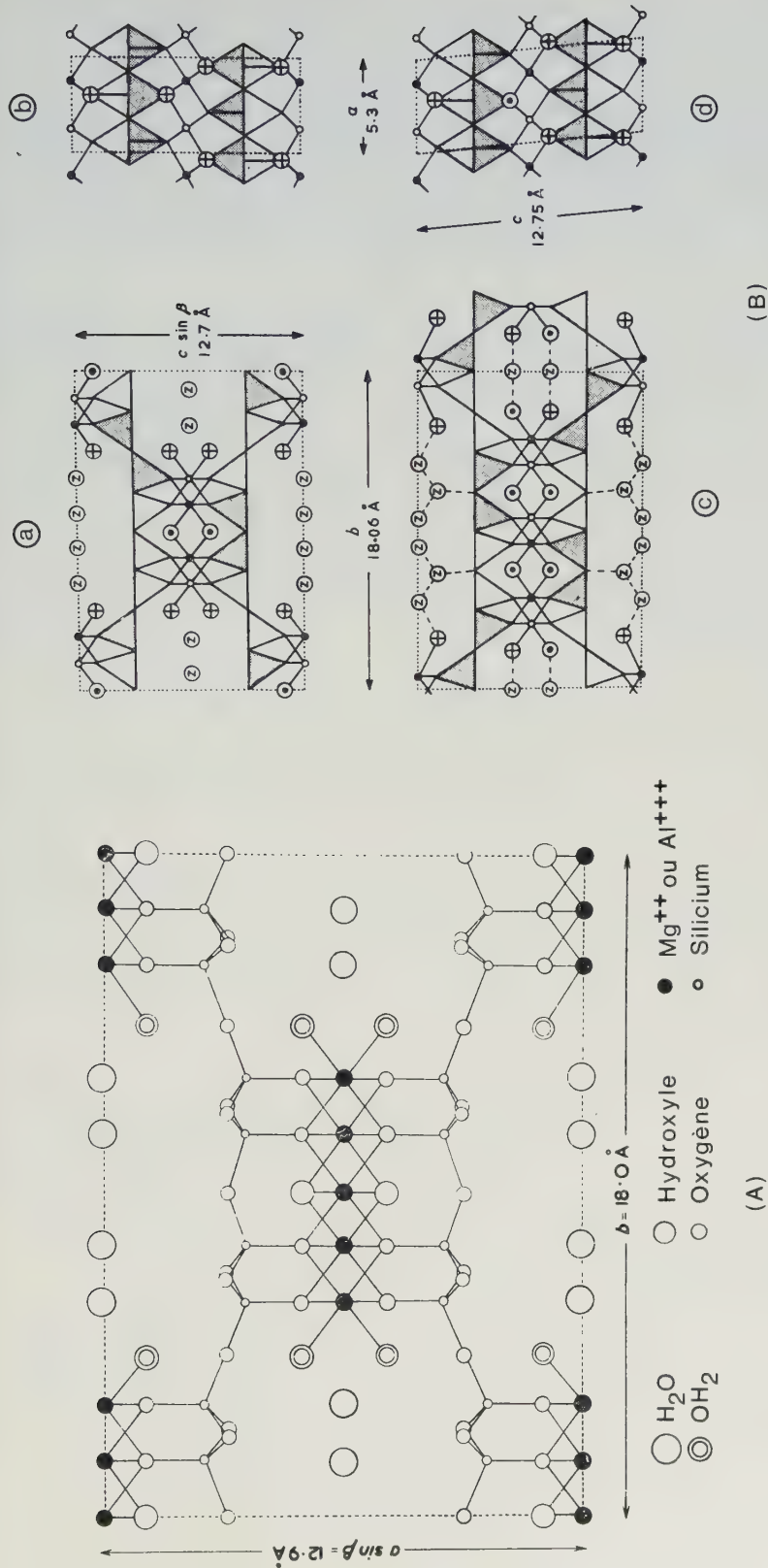


FIG. 7. — *Structure de l'attapulgite*

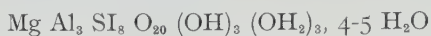
A : Projection sur le plan (001) de la maille d'attapulgite (BRADLEY, 1940)

B : Projections sur le plan (001) et sur le plan (010) de la maille d'attapulgite

a et b : d'après HUGGINS *et al.* (1962)

c et d : d'après GARD et FOLLETT (1968)

Cette formule conduit à une capacité d'échange de cation de 14 méq./100 g voisine de celle de 11 méq./100 g trouvée expérimentalement par ALVAREZ-ESTRADA et SANCHEZ-CONDE (1967). Enfin, la formule que nous proposons est assez proche de la formule idéale déterminée par GARD et FOLLETT (1968) :



Structure.

Plusieurs auteurs ont contribué à l'élaboration de la structure des minéraux de la famille de l'attapulgite et de la palygorskite (BRADLEY, 1940 ; DRITS et ALEXANDROVA, 1966 ; GARD et FOLLETT, 1968, etc.). La figure 7 rassemble les schémas proposés par deux de ces auteurs. A la différence du schéma proposé par BRADLEY, nous trouvons comme DRITS et ALEXANDROVA et GARD et FOLLETT que l'attapulgite présente un nombre élevé de lacunes octaédriques. Ce résultat est confirmé par les études de spectroscopie infrarouge qui montrent que les fréquences de vibration de valence et de déformation des groupes OH sont voisines de celles que l'on observe habituellement pour les minéraux dioctaédriques.

Nous ne développerons par la suite que les aspects de la structure en rapport avec l'hydratation des argiles.

2. — Identification et étude par spectroscopie infrarouge des états de l'eau au cours de la déshydratation du minéral

a) Évolution du spectre d'absorption infrarouge de l'eau présente dans l'attapulgite en fonction de la teneur en eau du minéral.

L'expérience a été réalisée à l'aide du montage représenté par la figure 4 de l'annexe. Ce dispositif permet la pesée de l'échantillon au cours même de l'enregistrement. L'argile est sous forme de film autoporteur.

La superposition des bandes d'absorption du réseau de l'argile et des bandes de l'eau nous a amené à faire l'expérience sur l'échantillon non deutéré (fig. 8) et sur l'échantillon deutéré (fig. 9).

1. Déshydratation par chauffage sous vide à 150°C.

L'élimination d'une partie de l'eau par mise sous vide de l'échantillon (spectre *b* de la fig. 8 A) entraîne la diminution simultanée de la bande de déformation angulaire de H_2O à $1\,655\text{ cm}^{-1}$ et des bandes de vibration de valence de H_2O à $3\,280\text{-}3\,380$ et $3\,550\text{ cm}^{-1}$. Parallèlement, on observe une augmentation de la densité optique à $1\,620\text{-}1\,626\text{ cm}^{-1}$ et à $3\,630\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition d'une nouvelle bande à $3\,518\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par OTSUKA *et al.* (1968), HAYASHI *et al.* (1969) et TARASEVICH (1970, 1971).

L'examen des enregistrements obtenus lorsque l'eau a été préalablement deutérée, montre que la déshydratation par mise sous vide ne conduit pas à l'élimination complète des bandes à $2\,490$ et $2\,626\text{ cm}^{-1}$ (spectre *d* de la fig. 9). Pour y arriver, il est nécessaire de chauffer l'échantillon sous vide à une température de l'ordre de 150°C (spectre *c* de la fig. 9). Dans ces conditions on obtient dans le domaine des vibrations de déformation angulaire de D_2O , deux bandes à $1\,202$ et $1\,216\text{ cm}^{-1}$ et, dans le domaine des vibrations de valence, deux bandes à $2\,580$ et $2\,694\text{ cm}^{-1}$.

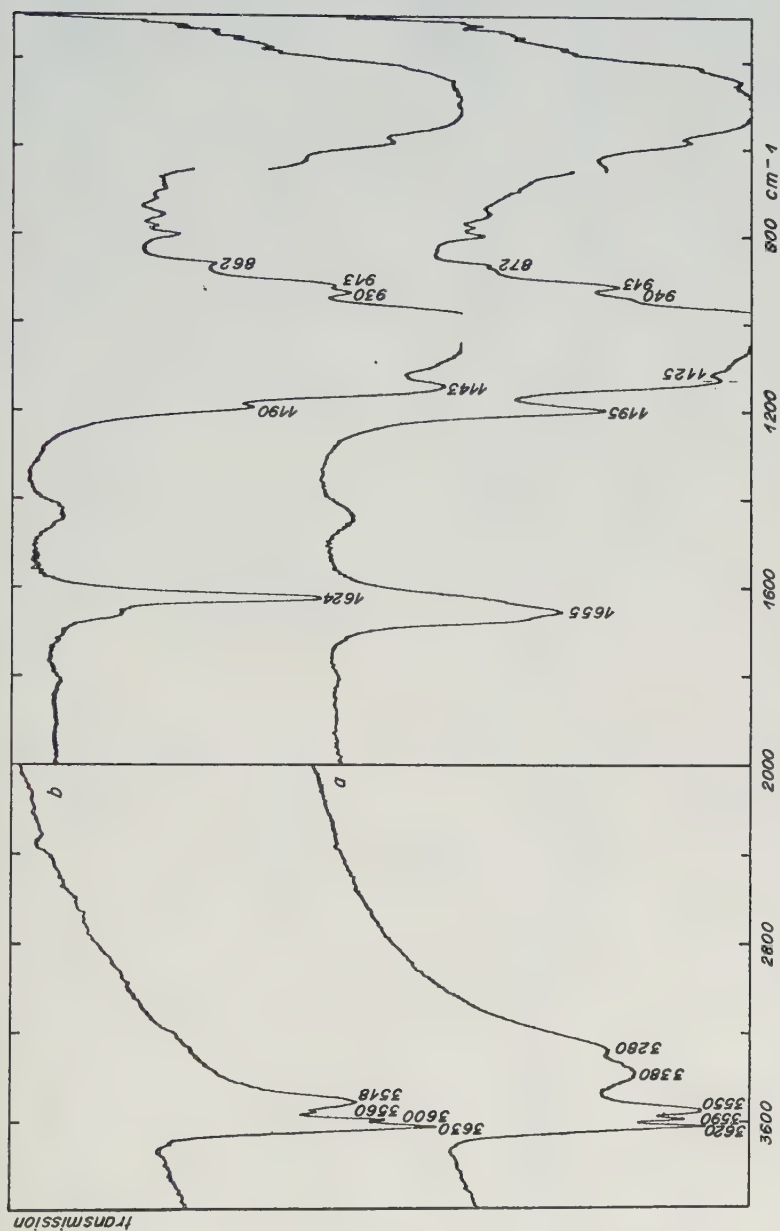


FIG. 8 A. — Spectre infrarouge de l'attapulgite
a : séchée à l'air
b : déshydratée par mise sous vide

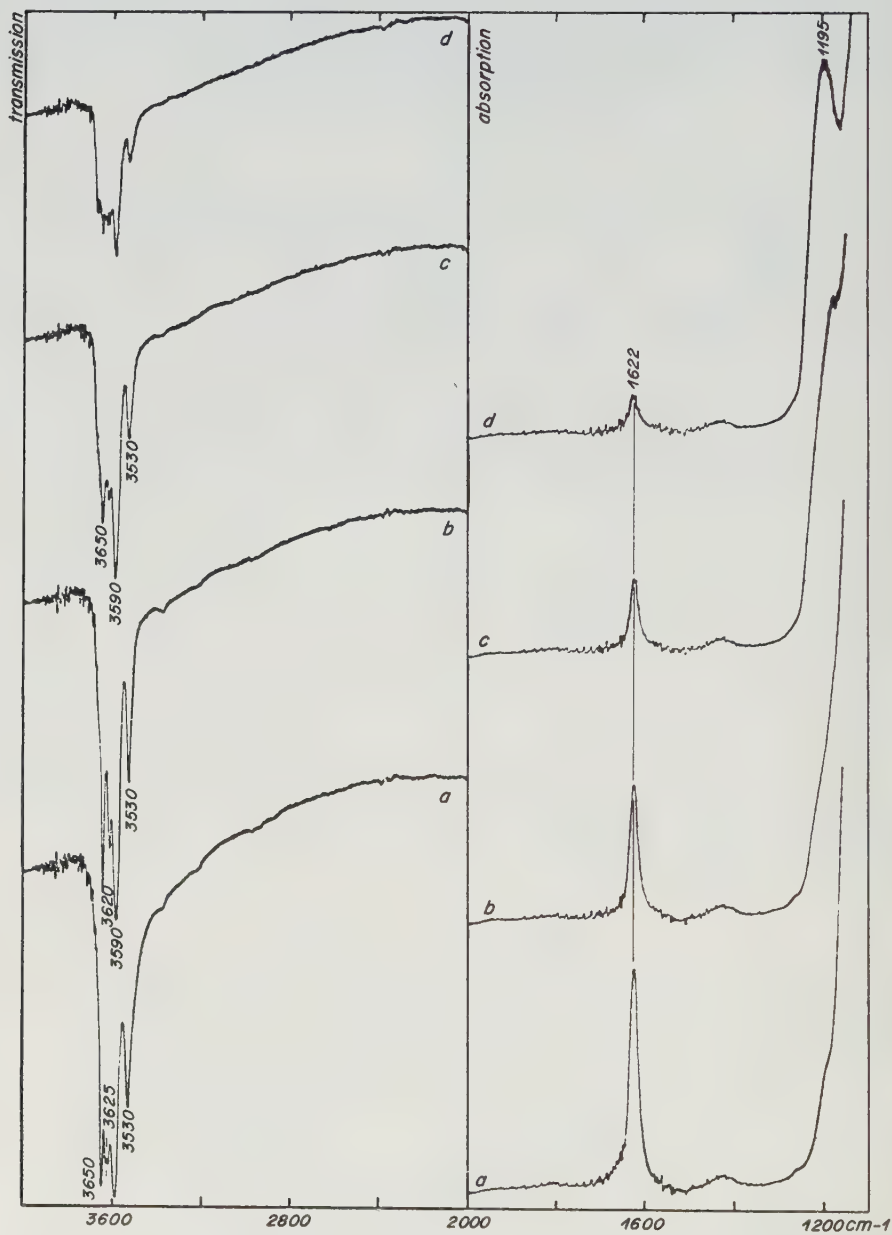


FIG. 8 B. — Spectre infrarouge de l'attapulgite pour des teneurs en eau décroissantes
 a : 11 p. 100 ; b : 7 p. 100 ; c : 5 p. 100 ; d : 4 p. 100

Le détail du spectre de vibration de valence des hydroxyles
 de constitution est représenté sur la fig. 8 C

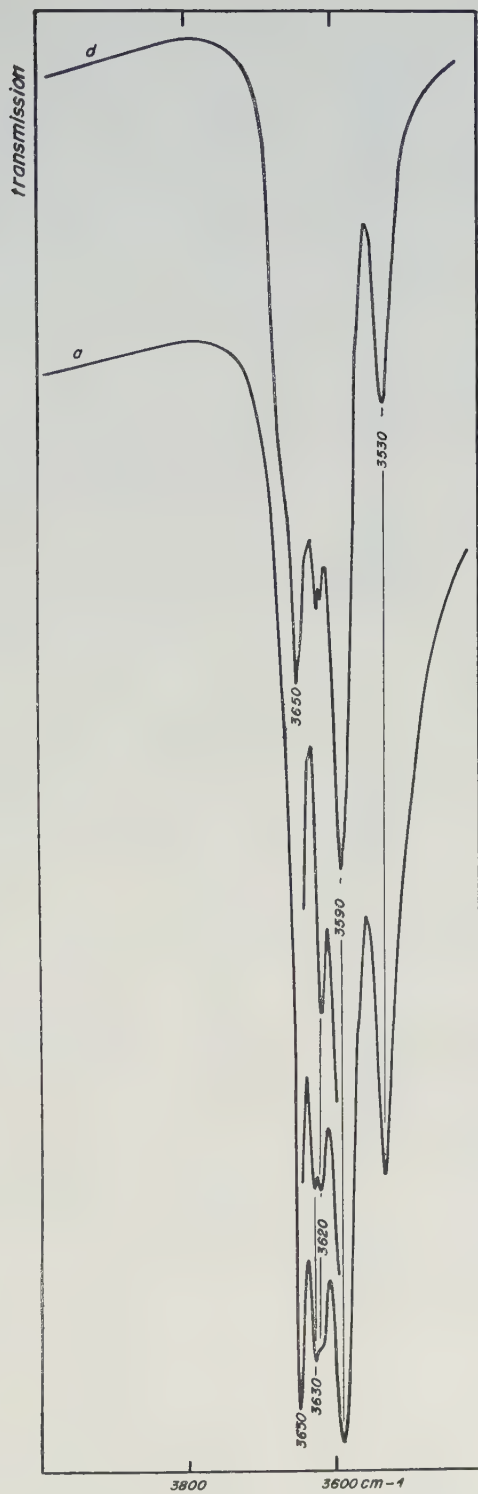


FIG. 8 C. — Détails de l'évolution du spectre de vibration de valence des hydroxyles de constitution de l'attapulgite pour des teneurs en eau décroissantes

a : 12 p. 100 ; b : 11 p. 100 ; c : 9 p. 100 et d : 5 p. 100

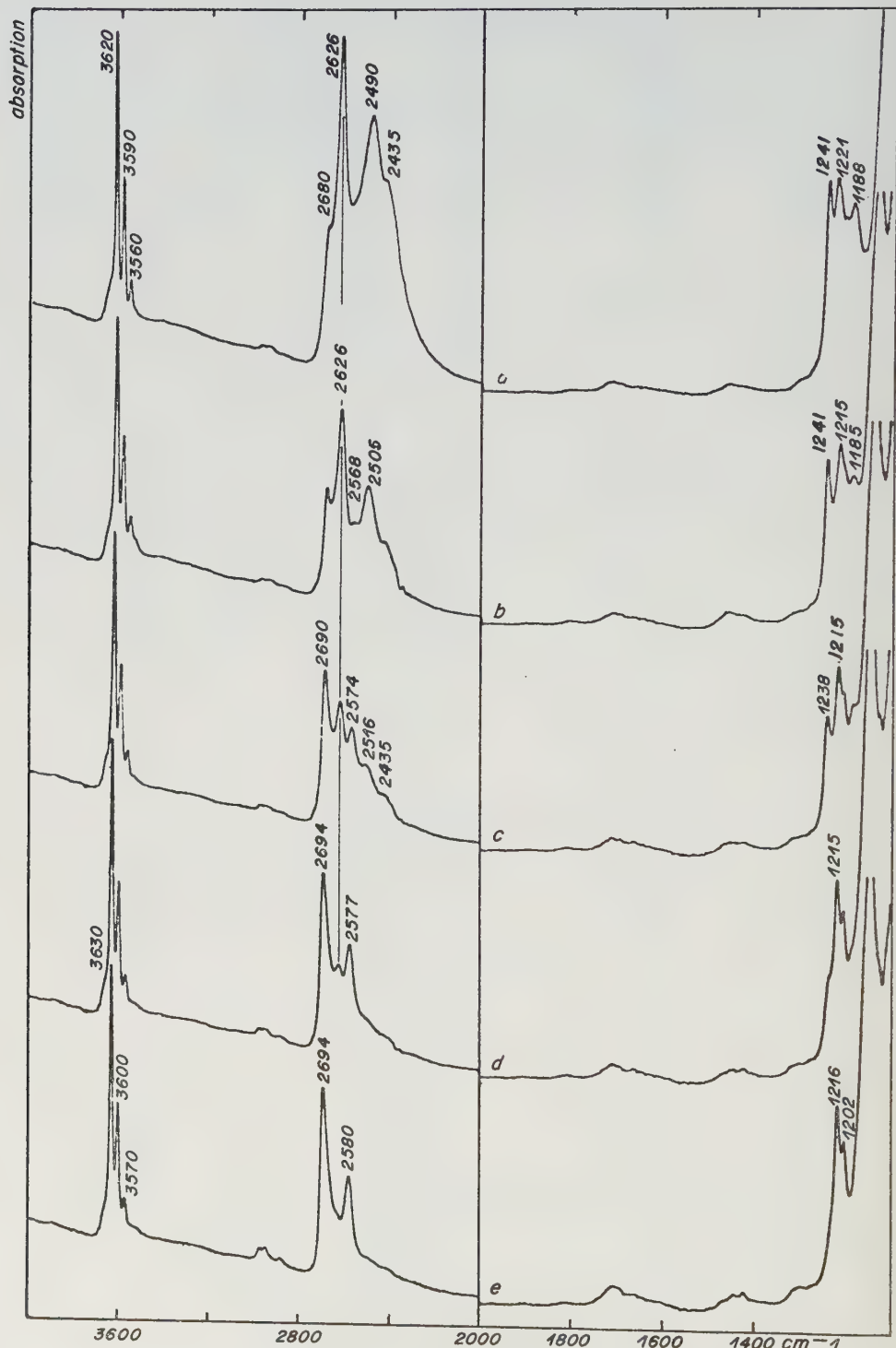


FIG. 9. — Spectre infrarouge de l'attapulgite pour des teneurs en D_2O décroissantes

L'état de l'eau ainsi défini, correspond à l'eau qui reste sur l'argile quand on considère le milieu du premier palier de la courbe d'analyse thermopondérale, c'est-à-dire lorsque la totalité de l'eau zéolitique est éliminée.

L'élimination de l'eau zéolitique entraîne l'apparition d'une seule bande de déformation angulaire à $1\,622\text{ cm}^{-1}$ et d'une bande de vibration de valence à $3\,522\text{ cm}^{-1}$ (spectre *a* de la fig. 11), ainsi que l'augmentation de densité optique à $3\,630\text{ cm}^{-1}$, au détriment des bandes situées à $1\,655\text{ cm}^{-1}$, $3\,280\text{--}3\,380$ et $3\,550\text{ cm}^{-1}$. Le spectre d'absorption qui en résulte est dû aux molécules d'eau de cristallisation. Les valeurs des fréquences de vibration de valence et de déformation indiquent (chap. I, A, 2) que ces molécules d'eau contractent des liaisons hydrogène faibles par l'intermédiaire de leurs deux hydroxyles ou, par le biais d'un seul. Le déplacement du maximum apparent de la bande de vibration de déformation angulaire de $1\,624\text{--}1\,626$ à $1\,622\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élimination des dernières molécules d'eau zéolitiques, liées aux molécules d'eau de cristallisation. L'évolution générale du spectre de l'eau présente dans l'attapulгите, et en particulier le développement important de l'absorption à $1\,622\text{ cm}^{-1}$, quand on déshydrate le minéral, montrent que les molécules d'eau de cristallisation contractent, sur les systèmes hydratés, des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau zéolitiques.

2. Déshydratation par chauffage sous vide à 250°C .

Lorsque l'échantillon est déshydraté par chauffage sous vide à 250°C , ce qui correspond au deuxième palier de la courbe thermopondérale, de profonds changements interviennent dans le spectre de l'attapulгите. On note en particulier la transformation du doublet à $2\,580\text{--}2\,694\text{ cm}^{-1}$ (spectre *e* de la fig. 9) en un autre doublet à $2\,585\text{--}2\,670\text{ cm}^{-1}$ (spectre *d* de la fig. 13). On observe de même dans la région OH (spectre *a* de la fig. 8 B) deux bandes à $3\,530$ et $3\,590\text{ cm}^{-1}$ dont l'intensité diminue avec la teneur en eau (spectres *b*, *c* et *d* de la fig. 8 B). Les bandes de vibration de déformation angulaire correspondantes sont à $1\,198$ et $1\,622\text{ cm}^{-1}$.

Le chauffage sous vide à 250°C (spectre *a* de la fig. 8 B) entraîne le basculement des lattes (PREISINGER, 1961). Ce basculement se produit alors qu'une partie seulement de l'eau de cristallisation est éliminée (NATHAN, 1969). Le spectre infrarouge de l'eau de cristallisation qui reste après ce traitement indique que les molécules d'eau sont dans un état différent de celui où elles se trouvaient précédemment.

L'étude de l'évolution des spectres de l'eau deutérée et non deutérée, en fonction de l'état d'hydratation du minéral, montre que l'eau se présente sous trois états différents suivant la teneur en eau de l'argile. Chacun de ces états est caractérisé par son spectre infrarouge. Le tableau 4 précise les conditions de déshydratation correspondant à chacun des états et les caractéristiques spectroscopiques des molécules d'eau appartenant à chacun d'eux.

b) Évolution du spectre d'absorption infrarouge du réseau de l'attapulгите en fonction de la teneur en eau du minéral.

1. Au niveau des groupes OH de constitution de l'argile.

L'élimination de l'eau zéolitique entraîne des modifications dans les fréquences de vibration des hydroxyles de constitution du minéral. C'est ainsi que les bandes

TABLEAU 4

Tableau récapitulatif des états de l'eau dans l'attapulgite ⁽¹⁾

État de l'eau	Conditions de déshydratation	Fréquences de vibration des molécules d'eau en cm ⁻¹				Nature et symétrie des molécules d'eau	Fréquence		Origine de la perturbation des groupes OH de constitution
		vibrations OH		vibrations OD			défor- mation	valence	
		défor- mation	valence	défor- mation	valence				
I	séchée à l'air	1 655	3 280	1 241	2 435	zéolitiques et de cristallisation (C _{3v} et C _s)	940	3 560	molécules d'eau zéolitiques
		1 630 (épaule- ment)	3 380		2 490		872	3 590	
			3 550	1 221	2 626			3 620	
II	chauffage sous vide à 150°C	1 622	3 522	1 216	2 580	de cristallisation (C _s)	930	3 570	
								3 600	
					2 694		862	3 630	
III	chauffage sous vide à 250°C (basculement des lattes)	1 622	3 530	1 198	2 585	de cristallisation (C _{3v})		3 590	molécules d'eau de cristallisation
								3 620	
			3 590		2 670			3 650	

⁽¹⁾ Ce tableau rassemble aussi des données discutées dans le paragraphe suivant.

à 3 560, 3 590 et 3 620 cm^{-1} qui correspondent à des groupes OH liés respectivement à (R, R) ou (R, Fe^{+++}) ou (Fe^{+++} , Fe^{+++}) (PROST, à paraître) où R représente un cation autre que le fer, se déplacent à 3 570, 3 600 et 3 630 cm^{-1} (spectres *a* et *e* de la fig. 9). Parallèlement, on observe dans la région des vibrations de déformation des hydroxyles (spectres *a* et *b* de la fig. 8 A), le déplacement des bandes situées vers 940 et 872 cm^{-1} respectivement vers 930 et 862 cm^{-1} . Ainsi le déplacement des bandes de vibration de valence des hydroxyles vers les hautes fréquences entraîne bien un déplacement des bandes de vibration de déformation de ces mêmes hydroxyles vers les basses fréquences. Ces déplacements de fréquence ne peuvent être que la conséquence d'une perturbation des hydroxyles de constitution du minéral par l'eau, puisque tous les hydroxyles sont perturbés, alors qu'il y a très peu de cations compensateurs sur la surface des feuillets.

Au stade suivant de la déshydratation (spectre *d* de la fig. 13) apparaît une nouvelle bande à 3 650 cm^{-1} . Son développement est accompagné de la diminution simultanée des bandes attribuées aux hydroxyles de constitution du minéral.

On observe parallèlement au développement de la bande à 3 650 cm^{-1} , le déplacement de la bande à 3 630 cm^{-1} vers 3 620 cm^{-1} (spectre *a* de la fig. 8 B, spectres *a*, *b* et *c* de la fig. 8 C). Le déplacement est complet quand l'échantillon a été chauffé sous vide à une température voisine de 250°C pendant dix minutes (spectre *d* de la fig. 13). Ce traitement thermique, qui correspond au deuxième palier de la courbe thermopondérale, entraîne à nouveau la perturbation des groupes OH de constitution. Il est difficile de suivre l'évolution de la bande à 3 620 cm^{-1} en continuant l'évacuation des dernières molécules d'eau de cristallisation, car il se produit en même temps, un début de déshydroxylation de l'attapulгите. SERNA, qui a pu chauffer le même échantillon d'attapulгите à 450°C sous un vide de 10^{-4} mm de Hg, n'obtient plus qu'une seule bande de vibration de valence à 3 630 cm^{-1} (communication personnelle). En conséquence, le déplacement de la bande de 3 630 cm^{-1} vers 3 620 cm^{-1} , puis de nouveau vers 3 630 cm^{-1} , résulte d'une perturbation des groupes OH de constitution par les molécules d'eau de cristallisation qui restent sur l'argile.

Le tableau 4 résume les changements de fréquence successifs des vibrations des groupes OH de constitution de l'attapulгите, en fonction de la teneur en eau du minéral.

2. Au niveau des groupements Si—O.

L'évacuation de l'eau zéolitique entraîne de profondes modifications dans la région de vibration des groupes Si—O. On observe, en particulier, la disparition de la bande à 1 195 cm^{-1} et le développement d'une bande nouvelle à 1 143 cm^{-1} (fig. 8 A). Parallèlement l'élimination de l'eau zéolitique entraîne, comme l'a montré NATHAN (1969), une réduction du paramètre $a \sin \beta$ de la maille de l'ordre de 0,3 Å.

La modification réversible du paramètre $a \sin \beta$ avec l'état d'hydratation du minéral, entraîne certainement des variations de tension dans les liaisons Si—O—Si de jonction entre les lattes. Nous pensons, par conséquent, que la bande à 1 195 cm^{-1} est due à ces groupements. Cette attribution rejoint celle de MENDELIC (1973) qui attribue cette bande à des groupements Si—O.

c) *Étude de la structure et de l'arrangement des molécules d'eau présentes dans l'attapulgite pour chacun des états de l'eau identifiés par spectroscopie infrarouge.*

Les expériences présentées dans ce paragraphe ont été conduites pour déterminer des éléments de la structure de l'eau présente dans le minéral, dans les états successifs où elle se trouve au cours de la déshydratation. Elles consistent en la deutération progressive des échantillons maintenus à une teneur en eau constante. Nous présentons successivement la deutération progressive de l'attapulgite séchée à l'air, déshydratée par chauffage sous vide à 150°C et déshydratée par chauffage sous vide à 250°C.

1. *Étude de l'eau présente dans l'attapulgite hydratée. État I.*

Dans cette expérience nous avons étudié l'eau présente dans l'argile lorsque l'échantillon, traversé par le faisceau infrarouge, est mis en contact avec une pression de vapeur d'eau saturante. Les conditions expérimentales sont telles que le minéral contient environ 17 p. 100 d'eau par rapport à l'échantillon calciné. Cette teneur en eau, déterminée avec le montage de la figure 4 de l'annexe, est voisine de celle donnée par CAILLÈRE et HÉNIN (1961) pour un échantillon séché à l'air. Les canaux du minéral contiennent de l'eau zéolitique.

La figure 10 représente les spectres correspondant à la deutération progressive de l'attapulgite hydratée.

Le spectre des vibrations de déformation angulaire des molécules de H_2O découplées (spectres *d* de la fig. 10), est formé d'une bande large et dissymétrique située à $1\,658\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre des vibrations de valence des groupes OD découplés (spectre *b* de la fig. 10) est formé, quant à lui, de deux bandes à $2\,490$ et $2\,610\text{ cm}^{-1}$. Il existe par conséquent deux types d'hydroxyles dans l'eau présente dans l'attapulgite. Les deutéroxyles correspondant à la bande à $2\,490\text{ cm}^{-1}$ sont engagés dans des liaisons hydrogène, alors que ceux qui correspondent à la bande à $2\,610\text{ cm}^{-1}$ ne le sont pas.

Enfin, le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD n'est pas simple. Il est formé d'un maximum apparent à $1\,455\text{ cm}^{-1}$ et de deux épaulements à $1\,420$ et $1\,475\text{ cm}^{-1}$.

Le rétablissement des couplages intramoléculaires obtenu en changeant le taux de substitution de H par D ne modifie pas l'allure générale du spectre des vibrations de valence de l'eau. Il y a seulement un décalage des fréquences qui passent de $2\,490$ et $2\,610\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre OD de HOD (spectre *b* de la fig. 10), à $2\,485$ et $2\,622\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre de D_2O (spectre *c* de la fig. 10). L'augmentation de l'écart des fréquences entre les vibrations OD de HOD et les vibrations de valence de D_2O , ainsi que la position relative des bandes, sont dues aux couplages intramoléculaires qui existent entre les groupes OD de molécules de D_2O de symétrie C_s (BELLAMY et PACE, 1972).

L'application du tableau 2 permet de dénombrer les différents types de molécules d'eau, à partir des enregistrements obtenus pour des deutérations partielles des échantillons. Il y a 3 bandes de vibration de déformation angulaire de HOI), donc $n + m = 3$. Nous ne disposons pas d'autre équation pour calculer n et m .

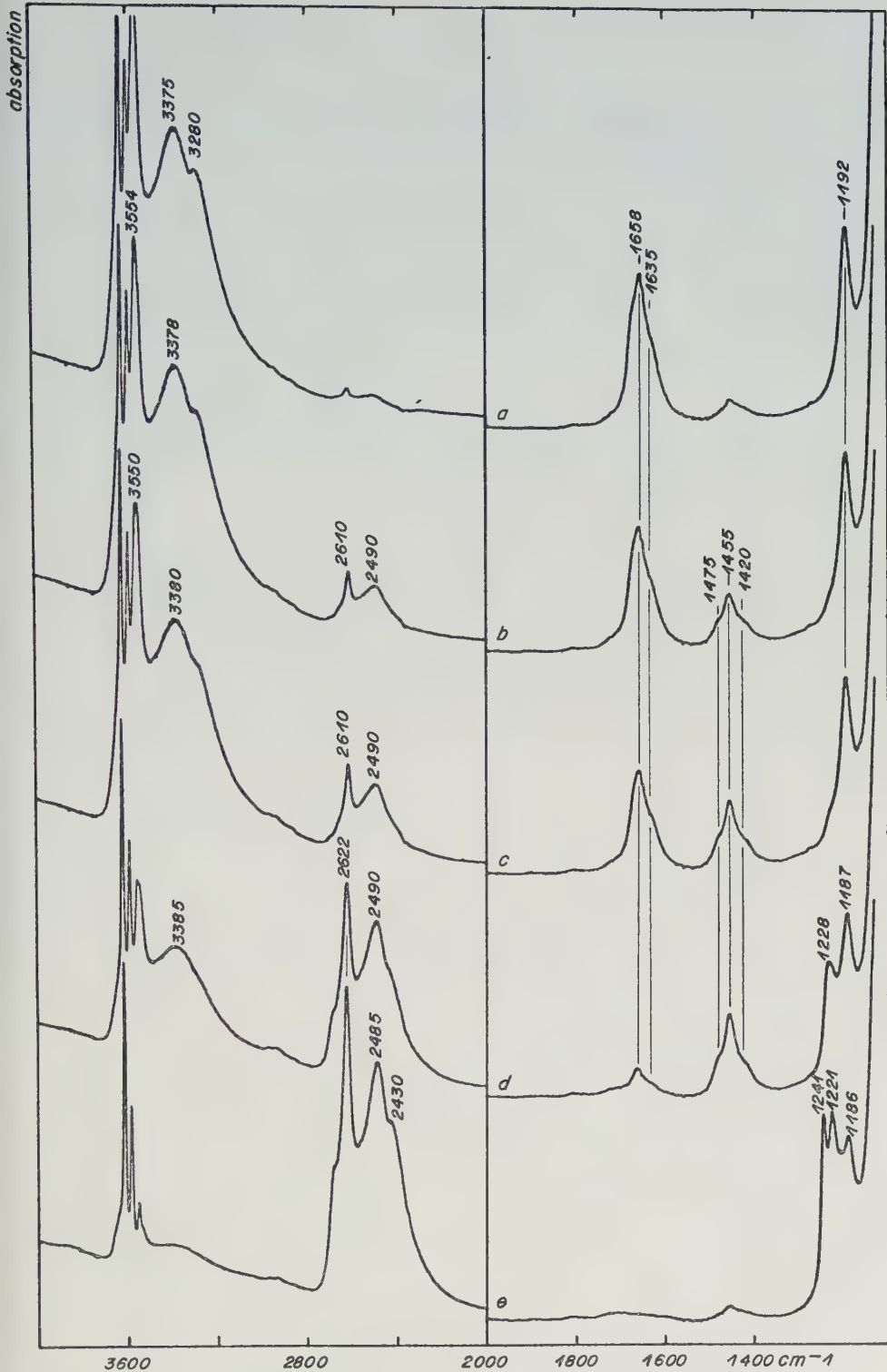


FIG. 10. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e)
de l'eau présente dans l'attapulgite séchée à l'air

Deux cas peuvent se produire : $m = 0$ ou $m = 1$. L'existence de molécules d'eau de symétrie C_s démontrée plus haut nous oblige à prendre $m = 1$ donc $n = 2$. On en conclut qu'il existe deux types de molécules d'eau dont un a la symétrie C_s et l'autre la symétrie C_{2v} .

Nous attribuons, par analogie avec les résultats obtenus pour la natrolite, la bande à $1\,221\text{ cm}^{-1}$ et son homologue à $1\,635\text{ cm}^{-1}$, aux vibrations de déformation angulaire de molécules d'eau de symétrie C_s , et les bandes à $2\,485$ et $2\,622\text{ cm}^{-1}$ et leurs homologues à $3\,375$ et $3\,550\text{ cm}^{-1}$, aux vibrations de valence de ces mêmes molécules d'eau de symétrie C_s . Ces molécules d'eau contractent des liaisons hydrogène par l'intermédiaire d'un seul de leurs hydroxyles.

La fréquence de vibration de déformation angulaire à $1\,241\text{ cm}^{-1}$ et de son homologue à $1\,658\text{ cm}^{-1}$ indique que les molécules d'eau correspondantes de symétrie C_{2v} , ont leurs deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène. Les fréquences de vibration de valence de ces molécules d'eau sont par conséquent proches de $2\,485\text{ cm}^{-1}$ ou de son homologue à $3\,375\text{ cm}^{-1}$.

TARASEVICH (1970, 1971), en s'appuyant sur d'autres éléments du spectre infrarouge de l'eau présente dans l'attapulgitite, fut aussi amené à distinguer les deux types de molécules d'eau qui viennent d'être identifiés. Il n'est pas possible toutefois de préciser actuellement si les molécules de symétrie C_s ou C_{2v} appartiennent à l'ensemble des molécules d'eau de cristallisation ou zéolitiques.

Dans l'état I les molécules d'eau présentes dans l'attapulgitite appartiennent à l'ensemble des molécules d'eau zéolitiques ou à l'ensemble des molécules d'eau de cristallisation. Une partie des molécules d'eau, sans qu'il soit possible de préciser s'il s'agit de molécules d'eau zéolitiques ou de cristallisation, a la symétrie C_{2v} , l'autre la symétrie C_s .

2. *Étude de l'eau présente dans l'attapulgitite déshydratée par chauffage sous vide à 150°C . État II.*

Cet état correspond au cas où l'attapulgitite a perdu la totalité de son eau zéolitique. L'argile contient, d'après les déterminations que nous avons faites avec la balance de quartz (fig. 4 de l'annexe), environ 12 p. 100 d'eau par rapport à l'échantillon calciné. A cette teneur en eau correspond en moyenne 2 molécules d'eau par cation octaédrique de bord.

La figure 11 représente les spectres d'absorption infrarouge de l'eau pour des taux de substitution de H par D croissants.

Les spectres *b* et *d* de la figure 11 correspondent au cas où il n'y a pratiquement plus de couplage intermoléculaire. Les bandes de déformation angulaire à $1\,622$ et $1\,206\text{ cm}^{-1}$, des molécules H_2O et D_2O découplées, sont uniques et bien résolues. On peut donc en déduire que la plupart des molécules d'eau sont identiques. Les spectres *a* et *c* de la figure 11 correspondent, quant à eux, au cas où il n'y a pratiquement plus de couplage inter et intramoléculaire. Le spectre OD de HOD est alors formé de deux bandes à $2\,600$ et $2\,660\text{ cm}^{-1}$ et d'un petit épaulement à $2\,695\text{ cm}^{-1}$. Ceci indique l'existence de deux types d'hydroxyles. Les premiers qui correspondent à la bande à $2\,600\text{ cm}^{-1}$, sont engagés dans des liaisons hydrogène, alors que les seconds, qui absorbent à $2\,660\text{ cm}^{-1}$, ne contractent pas de liaison hydrogène. Parallèlement, on observe sur le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD deux bandes à $1\,422$ et $1\,442\text{ cm}^{-1}$.

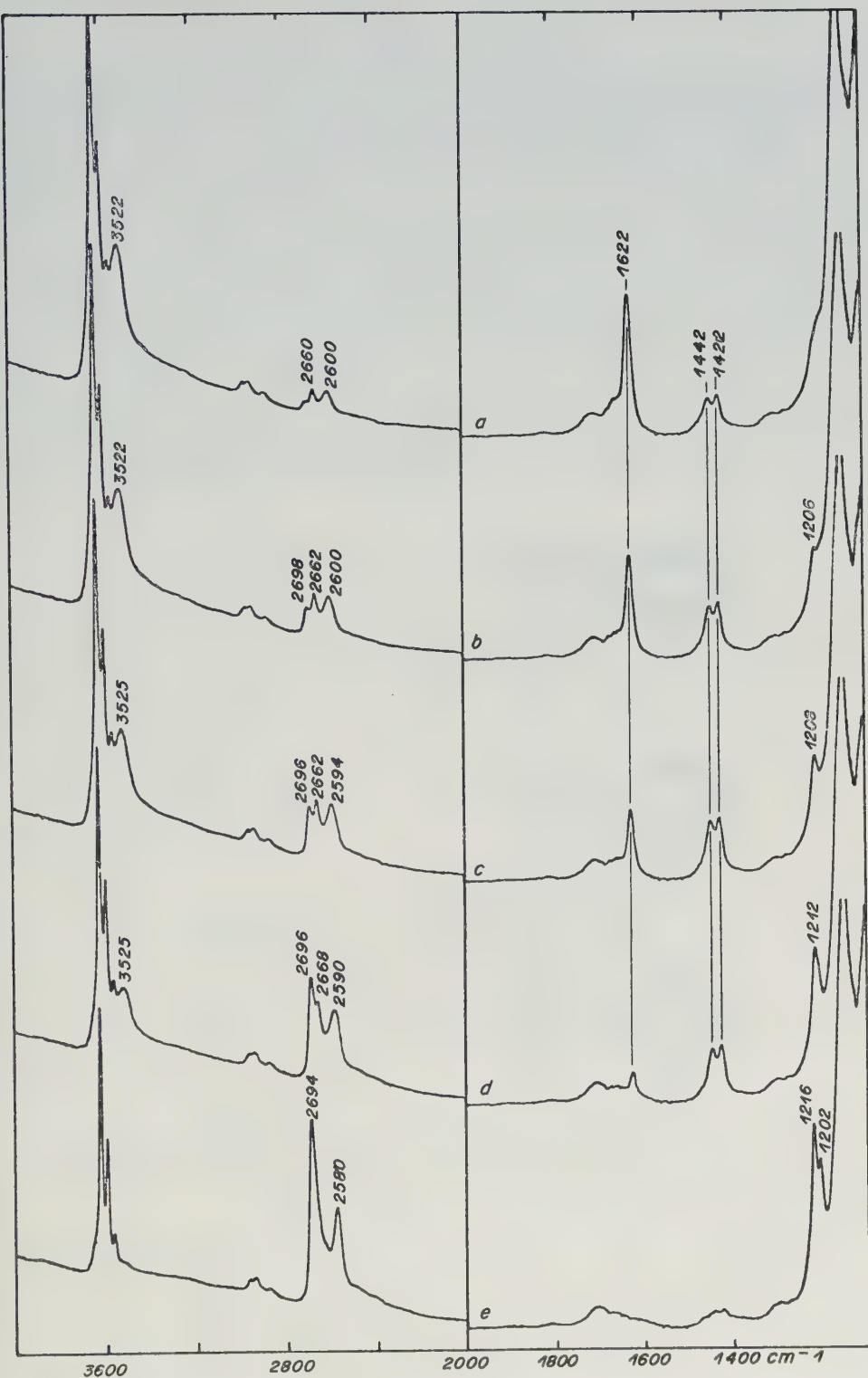


FIG. 11. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e) de l'eau de cristallisation de l'attapulgite

L'application du tableau 2 donne $n = 1$ et $n + m = 2$. Il n'y a par conséquent qu'une seule catégorie de molécules d'eau dont la symétrie est C_s . Ces molécules d'eau contractent une liaison hydrogène par l'intermédiaire d'un seul de leurs hydroxyles.

Le léger déplacement en fréquence, lorsque le taux de D augmente, de 2 600 et 2 660 cm^{-1} , respectivement vers 2 580 et 2 694 cm^{-1} , est dû à un couplage résiduel entre les deux hydroxyles de la molécule d'eau (BELLAMY et PACE, 1972).

Les molécules d'eau de cristallisation qui restent sur l'argile ont par conséquent un de leurs hydroxyles engagé dans une liaison hydrogène. Les liaisons hydrogène peuvent être contractées entre les molécules d'eau elles-mêmes ou avec des atomes d'oxygène du réseau. Certains de ces atomes d'oxygène portent en effet un léger excès de charge négative qui résulte de la cassure du feuillet. L'application du diagramme de NAKAMOTO *et al.* (1955) à la vibration OH de HOD à 3 522 cm^{-1} ou à la vibration OD de HOD à 2 600 cm^{-1} , (pour utiliser cette fréquence on la multiplie par 1,36 qui est le rapport de deutération qu'on trouve habituellement pour les vibrations découplées de l'eau) qui correspond aux hydroxyles inclus dans des liaisons

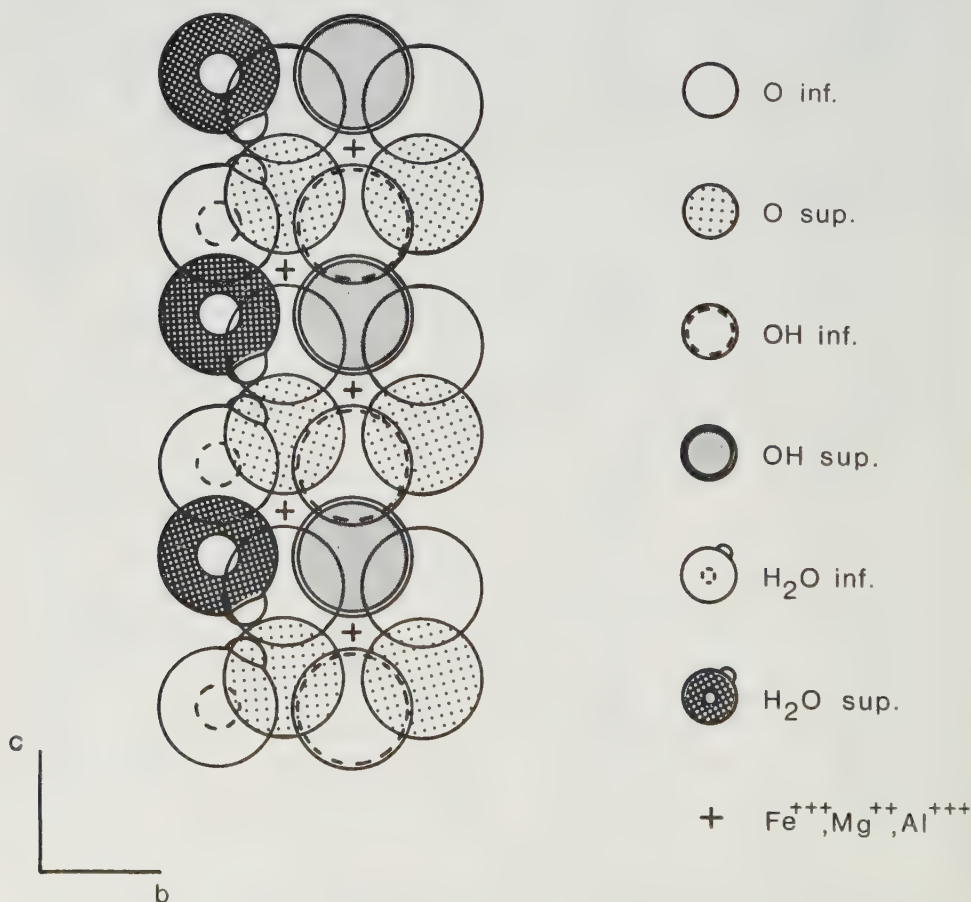


FIG. 12. — Arrangement des molécules d'eau de cristallisation présentes dans l'attapulgite. Projection sur un plan parallèle à (b, c) d'une partie de la couche octaédrique d'une latte d'attapulgite

hydrogène, donne une distance O—O de 2,94 Å. Si on se réfère aux modèles proposés par BRAUNER et PREISINGER (1956) et RAUTUREAU (1974), pour l'arrangement des molécules d'eau de cristallisation dans le plan (040) de la sépiolite (fig. 17) la distance de 2,94 Å est incompatible avec la formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau de cristallisation. Par contre, cette distance de 2,94 Å est voisine de la distance de 3 Å qui existe entre les atomes d'oxygène de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation (PREISINGER, 1961). En conséquence, dans les conditions de déshydratation présentes, les molécules d'eau de cristallisation engageraient un de leur proton dans une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène du réseau de l'argile. Les conditions géométriques sont favorables pour la formation d'une telle liaison (fig. 12).

Dans l'état II les molécules d'eau présentes dans l'attapulgitite appartiennent à l'ensemble des molécules d'eau de cristallisation. Elles ont la symétrie C_s , en raison de la formation d'une liaison hydrogène avec des atomes d'oxygène du réseau, par l'intermédiaire d'un seul de leurs hydroxyles.

3. *Étude de l'eau présente dans l'attapulgitite déshydratée par chauffage sous vide à 250°C. État III.*

Cet état d'hydratation correspond au cas où l'attapulgitite a perdu, en plus de son eau zéolitique, la moitié de son eau de cristallisation. D'après les déterminations qui ont été faites avec la balance de quartz (fig. 4 de l'annexe), il reste en moyenne une molécule d'eau par cation octaédrique de bord.

Pour réaliser cette expérience de deutération partielle nous avons dû utiliser un nouvel échantillon pour chacun des stades de la deutération. Pratiquement, nous avons préparé un film de grande surface, aussi homogène que possible, coupé ensuite en petits carrés de quelques cm². Chacun de ces carrés n'a permis d'obtenir qu'un seul enregistrement.

La figure 13 représente les spectres d'absorption infrarouge de l'eau pour des taux de substitution de H par D croissants. Les bandes de déformation angulaire à 1 622 et 1 198 cm⁻¹ des molécules H₂O et D₂O découplées (spectre *c* de la fig. 13), sont uniques et bien résolues. Toutes les molécules d'eau sont donc identiques. Le spectre OD de HOD (spectre *b* de la fig. 13) est formé d'une bande principale à 2 626 cm⁻¹ flanquée de deux petites bandes satellites à 2 585 et 2 670 cm⁻¹. Tous les hydroxyles sont par conséquent identiques. Enfin, il n'y a qu'une bande de déformation angulaire de HOD à 1 430 cm⁻¹.

L'application du tableau 2, donne $n + m = 1$ et $n = 1$. En conséquence toutes les molécules d'eau sont identiques et ont la symétrie C_{2v} .

Le développement des bandes à 2 585 et 2 670 cm⁻¹ et la diminution concomitante de la bande à 2 626 cm⁻¹, quand le taux de D augmente (spectres *b*, *c* et *d* de la fig. 13), est la conséquence du rétablissement des couplages intramoléculaires entre les deux hydroxyles des molécules d'eau. Les résultats rapportés par SAUMAGNE et JOSIEN (1958) pour l'eau présente dans différents solvants, par FIFER et SCHIFFER (1971), pour l'eau de cristallisation dans les sels ou par FISHMAN et SAUMAGNE (1965) dans le cas de l'eau liquide, indiquent que la bande de vibration de valence antisymétrique de l'eau est celle qui a la fréquence la plus élevée. Par conséquent les bandes à 1 198, 2 585 et 2 670 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations de

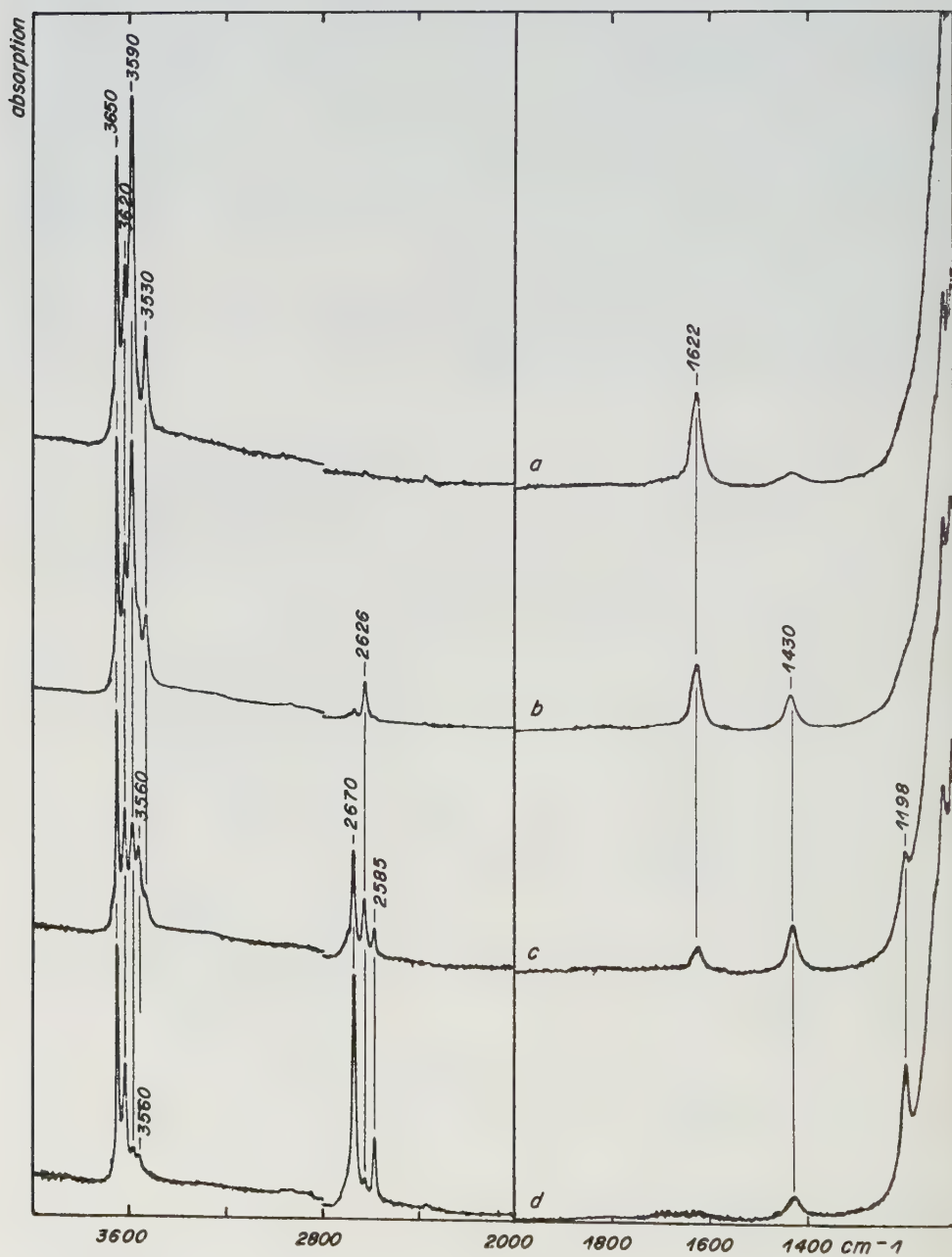


FIG. 13. — Deutération progressive (spectres a, b, c et d) de l'eau de cristallisation présente dans l'attapulgite chauffée sous vide à 250°C provoquant le basculement des lattes du minéral

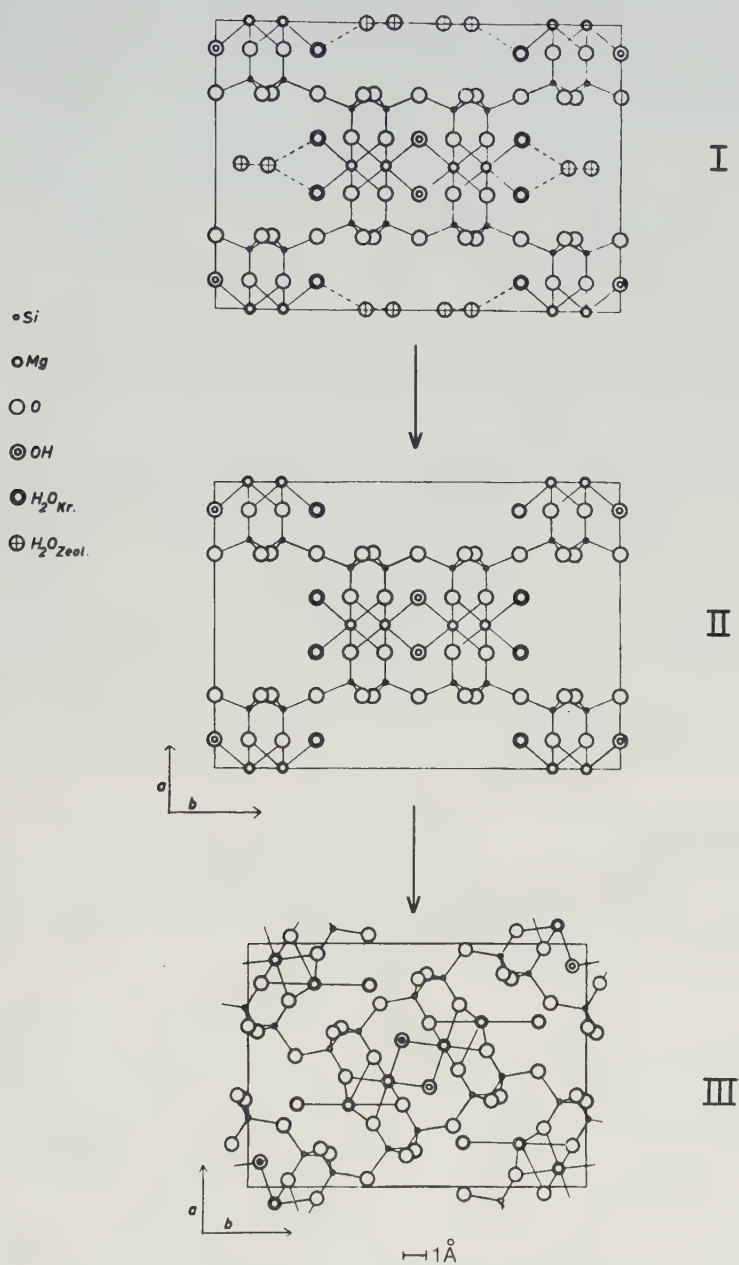


FIG. 14. — Représentation schématique des états de l'eau présente dans l'attapulgite en fonction de la teneur en eau du minéral

déformation angulaire, de valence symétrique et antisymétrique de la molécule d'eau.

Dans l'état III, les molécules d'eau présentes dans l'attapulгите appartiennent à l'ensemble des molécules d'eau de cristallisation. Elles ont la symétrie C_{2v} . Le changement de symétrie des molécules d'eau de cristallisation lorsqu'on passe de l'état II à l'état III, est une conséquence du basculement des lattes et de l'éclatement des octaèdres de bord, ce qui modifie leur environnement.

3. — *Conclusion de l'étude des interactions
des molécules d'eau zéolitiques et de cristallisation entre elles
et avec les groupes hydroxyles du réseau de l'attapulгите
en fonction de la teneur en eau du minéral*

a) *Interactions H_2O-H_2O .*

L'évolution du spectre infrarouge de l'attapulгите en fonction de la teneur en eau du minéral montre l'existence de plusieurs états de l'eau. Chacun de ces états est représenté schématiquement sur la figure 14.

Les caractéristiques spectroscopiques et structurales des molécules d'eau qui appartiennent à chacun de ces états, sont rassemblées dans le tableau 4.

Dans l'état I, les molécules d'eau zéolitiques et de cristallisation présentes dans l'attapulгите, sont liées entre elles par pont hydrogène. Une partie de ces molécules d'eau a la symétrie C_{2v} , l'autre la symétrie C_s .

Dans l'état II, les molécules qui restent sur l'argile sont des molécules d'eau de cristallisation. Ces molécules ont la symétrie C_s et contractent des liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène du réseau par l'intermédiaire d'un seul de leurs hydroxyles.

Dans l'état III, l'éclatement des octaèdres de bord et le basculement des lattes, entraînent de profondes modifications dans l'environnement des molécules d'eau de cristallisation restantes. Ces molécules ont la symétrie C_{2v} .

b) *Interactions H_2O —groupes OH de constitution.*

Parallèlement à l'évolution des bandes d'absorption dues à l'eau présente dans l'attapulгите, on note des perturbations au niveau des fréquences des bandes dues aux hydroxyles de constitution du minéral.

Dans l'état I, les hydroxyles de constitution sont perturbés par les molécules d'eau zéolitiques, ce qui entraîne un déplacement de la bande à $3\,630\text{ cm}^{-1}$ vers $3\,620\text{ cm}^{-1}$ et de celles situées 862 et 930 cm^{-1} , respectivement vers 872 et 940 cm^{-1} .

Dans l'état II, on n'observe pas de perturbation semblable au niveau des hydroxyles de constitution. D'une part, il n'y a plus, en raison de l'élimination de l'eau zéolitique, de molécules d'eau à l'aplomb des cavités hexagonales du milieu du feuillet et, d'autre part, les atomes d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation et des groupes OH situés près des bords, sont dans un même plan excluant toute perturbation du même type que celle observée pour l'état I.

Dans l'état III, le basculement des lattes entraîne à nouveau une perturbation des hydroxyles de constitution, due aux molécules d'eau de cristallisation qui restent sur l'attapulгите. En effet, le basculement des lattes amène les molécules d'eau de cristallisation à l'aplomb des cavités hexagonales des lattes voisines (fig. 14). Dans la mesure où tous les hydroxyles situés à l'intérieur des feuillets sont perturbés (spectre *b* de la fig. 8 B et spectre *d* de la fig. 13) il faut admettre que les lattes ont effecti-

vement la largeur indiquée par le modèle de BRADLEY (1940) ou de PREISINGER (1961) car il ne peut pas y avoir plus de deux hydroxyles de constitution perturbés, par demi-maille. Ceci nous amène à rejeter l'association de lattes de largeur différentes proposée par GARD et FOLLETT (1968) (fig. 7). La figure 15 donne la représentation schématique idéalisée que nous proposons pour l'attapulgite. Le même problème apparaît dans le cas de la sépiolite qui est abordé dans le paragraphe suivant. Cet exemple illustre la contribution possible de l'étude des interactions eau-argile à la connaissance de la structure du réseau du minéral.

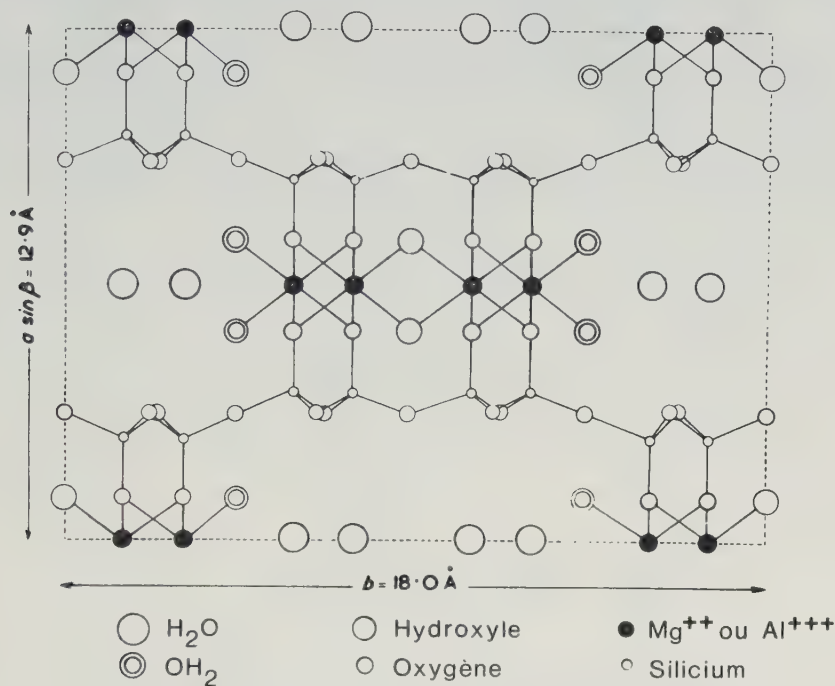


FIG. 15. — Structure de l'attapulgite : projection sur le plan (001)

C. — LA SÉPIOLITE

1. — Propriétés physico-chimiques du minéral

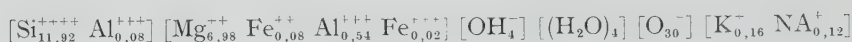
L'échantillon de sépiolite que nous avons étudié est de Vallecas (Espagne). Il nous a été fourni par le P^r SERRATOSA du Consejo Superior de Investigaciones Cientificas de Madrid.

Morphologie.

L'étude morphologique de la sépiolite par microscopie électronique (RAUTUREAU et TCHOUBAR, 1972) montre que cette argile est composée par l'association de fibrilles élémentaires ayant leur axe d'allongement parallèle à une même direction. Ces fibrilles élémentaires, sans texture apparente, sont monocristallines et leur section droite est souvent de l'ordre de $150 \times 300 \text{ Å}$, tandis que leur longueur est de l'ordre de quelques micromètres.

Composition chimique.

La formule chimique de ce minéral a été publiée par SERNA (1973).



Analyse thermopondérale.

Comme pour l'attapulgite l'analyse thermopondérale met bien en évidence l'existence de plusieurs états pour l'eau présente dans la sépiolite. On distingue :

- l'eau zéolitique qui occupe la partie centrale des canaux,
- l'eau de cristallisation,
- l'eau de constitution du minéral,

(LONGCHAMBON, 1937 ; IMAI *et al.*, 1969 ; SERNA, 1973 ; RAUTUREAU et CAILLÈRE, 1974 ; etc.).

La figure 16 représente la courbe d'analyse thermopondérale de la sépiolite débarrassée du CaCO_3 qu'elle contient naturellement.

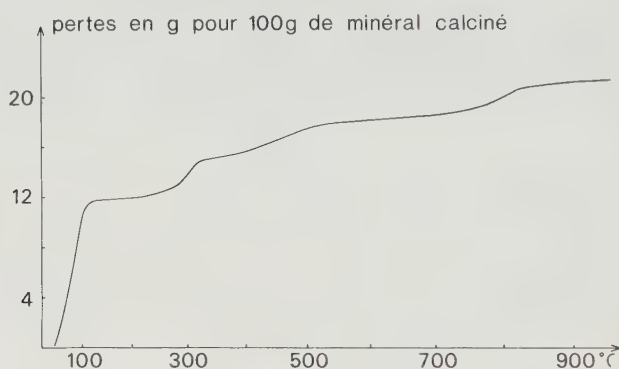


FIG. 16. — Courbe d'analyse thermopondérale de la sépiolite

Le tableau 5 donne les températures de départ de chacun des types d'eau et les pourcentages respectifs. Nous y avons aussi fait figurer les valeurs calculées à partir de la formule. Le bon accord observé justifie le choix de la formule.

TABLEAU 5

Résultats de l'analyse thermopondérale
de la sépiolite de Vallecas traitée afin d'éliminer le CaCO_3

	Température de départ en °C	Pertes exprimées en p. 100 de l'échantillon calciné	Pertes calculées à partir de la formule, exprimées en p. 100 de l'échantillon calciné
H ₂ O zéolitique	< 200	11,8	
H ₂ O de cristallisation	200-350	3,4	
	350-600	3	6,87
OH de constitution	> 600	3	3,43

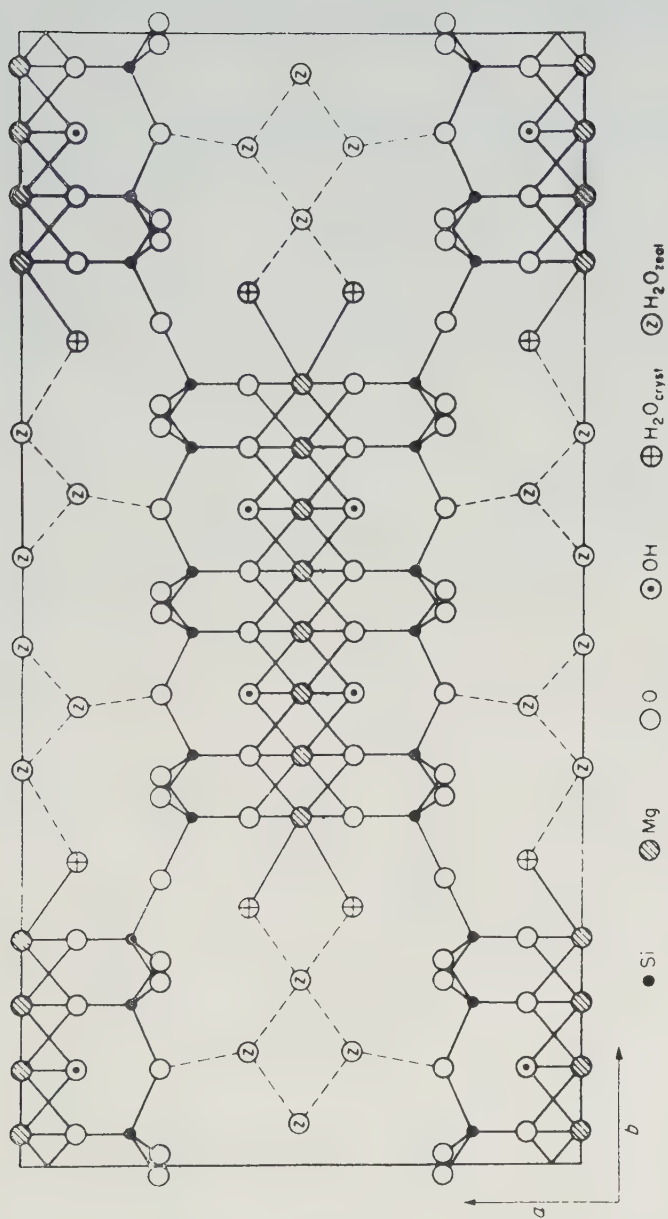


FIG. 17. — Structure de la sépiolite selon BRAUNER et PREISINGER (1956) :
projection sur le plan (001)

Structure.

Les premières analyses structurales de la sépiolite ont été effectuées par NAGY et BRADLEY (1955) et BRAUNER et PREISINGER (1956). La figure 17 représente le modèle proposé par ces derniers auteurs. Le monocristal est constitué de rubans disposés en quinconce. Chaque ruban est une portion de feuillet 2 : 1 trioctaédrique de type talc.

2. — Identification et étude par spectroscopie infrarouge des états de l'eau au cours de la déshydratation du minéral

a) Évolution du spectre d'absorption infrarouge de l'eau présente dans la sépiolite en fonction de la teneur en eau du minéral.

L'expérience a été réalisée à l'aide du montage représenté par la figure 4 de l'annexe. Ce dispositif est équipé d'une balance de quartz qui permet la pesée de l'échantillon au cours même de l'enregistrement. L'argile se présente sous la forme d'un film autoporteur.

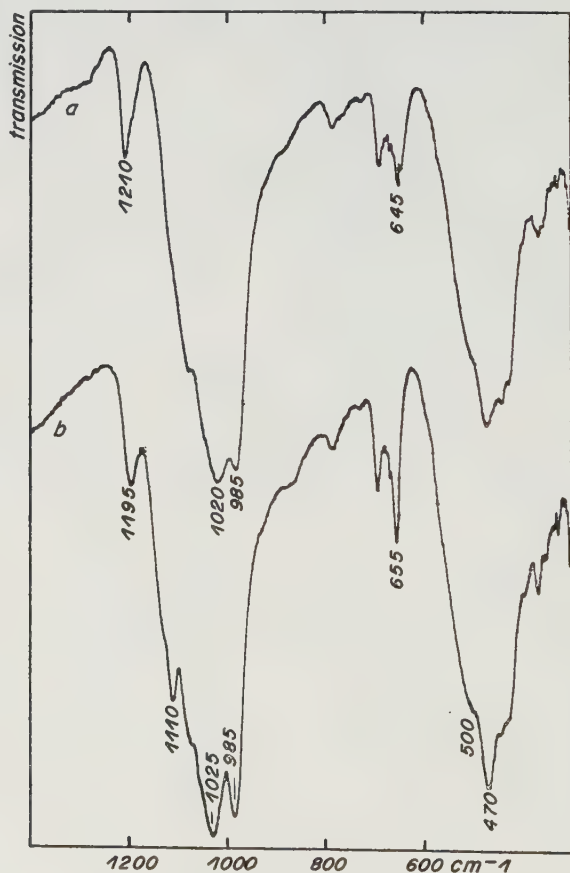


FIG. 18 A. — Spectre infrarouge de la sépiolite

a : séchée à l'air

b : déshydratée par mise sous vide

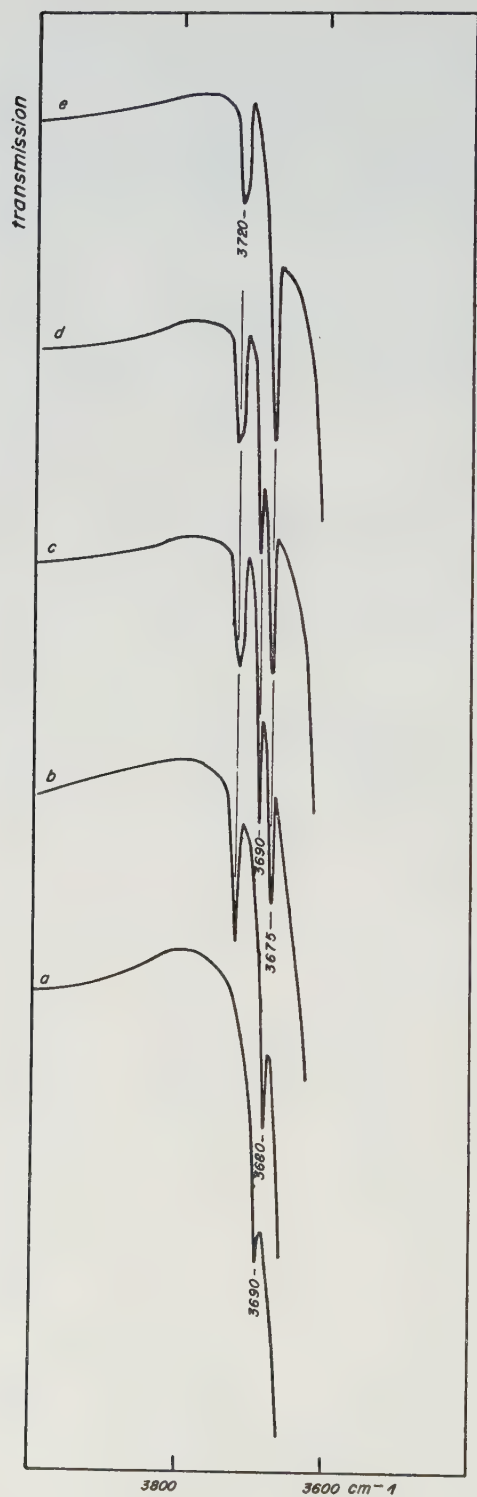


FIG. 18 C. — Détails de l'évolution du spectre de vibration de valence des hydroxyles de constitution de la sépiolite

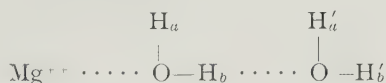
Les spectres a, b, c, d et e correspondent à ceux de la figure 18 B

La meilleure résolution des systèmes deutérés par rapport aux systèmes qui ne le sont pas, nous a conduit à faire l'expérience dans les deux cas. Les enregistrements sont rassemblés sur la figure 18 B pour les systèmes non deutérés et sur la figure 19 pour les systèmes deutérés.

1. Déshydratation par mise sous vide et par chauffage sous vide à une température voisine de 150°C.

L'élimination d'une partie de l'eau par mise sous vide de l'échantillon (spectre *b* de la fig. 18 B) entraîne la diminution simultanée de la bande de déformation angulaire de H_2O à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ et des bandes de vibration de valence de H_2O à $3\,240\text{--}3\,360\text{ cm}^{-1}$ et à $3\,570\text{ cm}^{-1}$. Parallèlement, on observe une augmentation de la densité optique à $1\,622$ et $3\,620\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats ont déjà fait l'objet de publications (PROST, 1973 *a* SERNA, 1973).

L'examen des résultats obtenus lorsque l'eau a été préalablement deutérée indique que la déshydratation par mise sous vide (spectre *d* de la fig. 19) ne conduit pas à l'élimination complète de la bande à $2\,635\text{ cm}^{-1}$, et qu'il reste une absorption résiduelle importante à $2\,490\text{ cm}^{-1}$. Comme pour l'attapulgit, la mise sous vide de l'échantillon ne suffit pas pour éliminer la totalité de l'eau zéolitique. Ce résultat est tout à fait en accord avec la courbe d'analyse thermopondérale qui montre l'élimination de la totalité de l'eau zéolitique quand l'échantillon a été chauffé à une température voisine de 200°C . Cette analyse n'implique pas que la bande à $2\,635\text{ cm}^{-1}$ soit une bande de l'eau zéolitique mais seulement que son existence est liée à la présence de quelques molécules d'eau zéolitiques. On peut imaginer en effet que les dernières molécules d'eau zéolitiques restantes sont liées aux molécules d'eau de cristallisation suivant le schéma



Dans l'éventualité où la bande à $2\,635\text{ cm}^{-1}$ est due aux groupes OH_a des molécules d'eau de cristallisation qui ne contractent pas de liaison hydrogène, elle disparaîtra

du spectre seulement après l'élimination des molécules d'eau zéolitiques $\text{O}-\text{H}'_b$

Il faut chauffer le film de sépiolite à 150°C , sous vide, pour que la bande à $2\,635\text{ cm}^{-1}$ soit presque totalement éliminée (spectre *e* de la fig. 19). Au fur et à mesure que l'intensité de la bande à $2\,635\text{ cm}^{-1}$ diminue, on note le développement des bandes à $2\,589$ et $2\,674\text{ cm}^{-1}$ et la diminution concomitante des bandes à $2\,580$ et $2\,690\text{ cm}^{-1}$, qui se sont développées au moment de la mise sous vide de l'échantillon. Les bandes à $2\,589$ et $2\,674\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux molécules d'eau de cristallisation.

La mauvaise résolution du spectre OH de l'eau présente dans la sépiolite déshydratée par mise sous vide (spectre *b* de la fig. 18 B) ne permet pas l'individualisation des bandes de vibration de valence des molécules d'eau zéolitiques et de cristallisation. On peut cependant conclure, grâce aux expériences effectuées sur les systèmes deutérés, que l'eau présente dans la sépiolite déshydratée par mise sous vide comprend les molécules d'eau de cristallisation et quelques molécules d'eau zéolitiques. Chacune

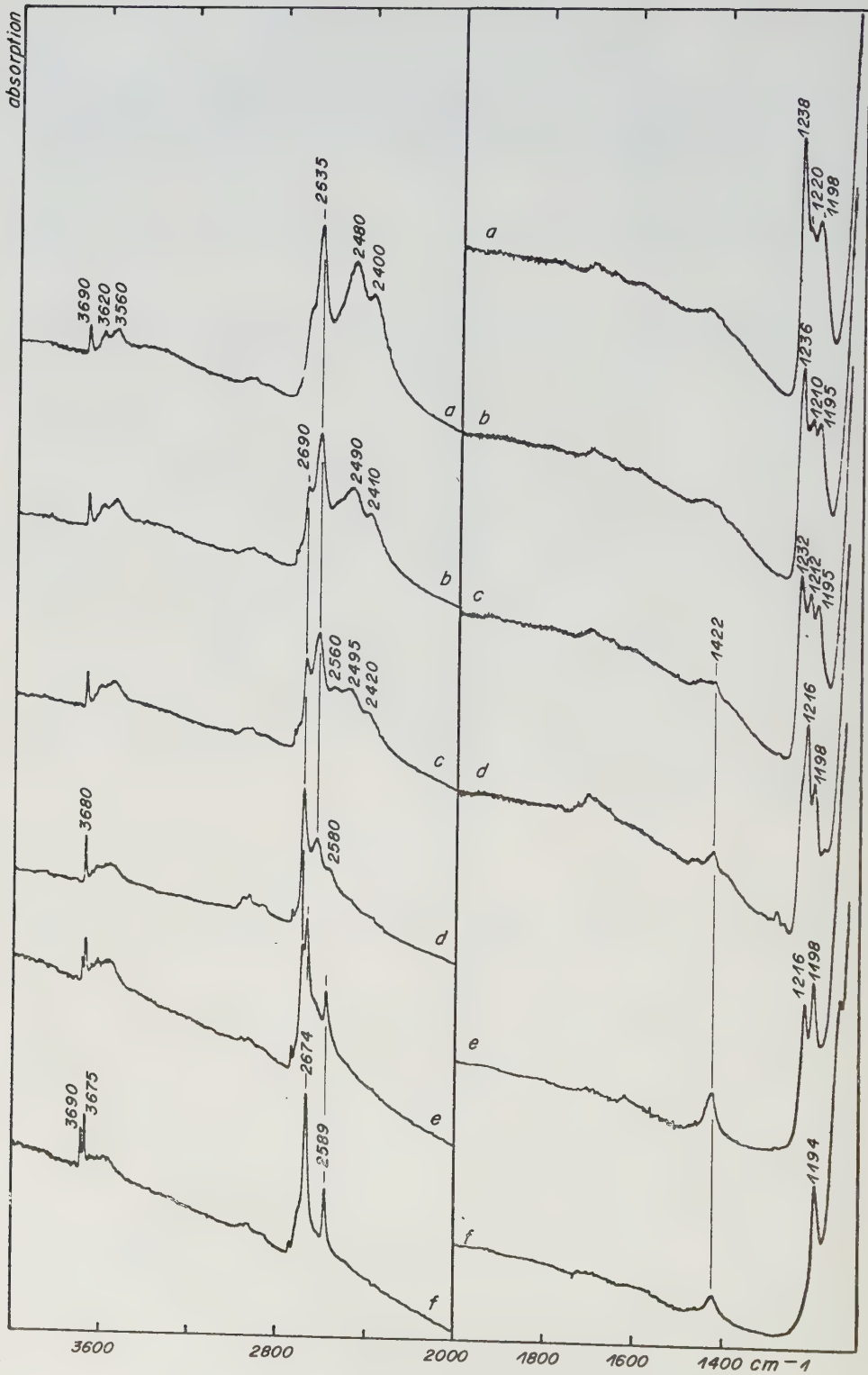


FIG. 19. — Spectre infrarouge de la sépiolite pour des teneurs en D_2O décroissantes (spectres a, b, c, d, e et f)

de ces catégories de molécules d'eau donne un spectre d'absorption infrarouge caractéristique.

La courbe d'analyse thermopondérale ne permet pas de prévoir l'existence d'un état particulier pour les molécules d'eau qui restent dans la sépiolite déshydratée par mise sous vide.

Comme pour l'attapulgitite, l'élimination d'une fraction de l'eau zéolitique entraîne la disparition des bandes à $1\ 660\text{ cm}^{-1}$ et à $3\ 240\text{--}3\ 360$, $3\ 570\text{ cm}^{-1}$ en même temps que le développement d'une bande intense à $1\ 622\text{ cm}^{-1}$ et une augmentation de l'absorption à $3\ 620\text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des fréquences des vibrations de valence et de déformation indiquent (chap. I, A, 2) que les molécules d'eau restantes contractent des liaisons hydrogène faibles ou par le biais d'un seul de leurs hydroxyles. L'évolution générale du spectre de l'eau présente dans la sépiolite et, en particulier, le développement important de l'absorption à $1\ 622\text{ cm}^{-1}$, quand on déshydrate le minéral, montrent que les molécules d'eau qui restent sur l'argile déshydratée par mise sous vide, contractent, sur les systèmes hydratés, des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau zéolitiques.

2. *Déshydratation par chauffage sous vide à 250°C.*

Lorsque la sépiolite est déshydratée par chauffage sous vide à une température voisine de 250°C, il y a élimination de la totalité de l'eau zéolitique et de la moitié de l'eau de cristallisation (SERNA, 1973). Ce traitement thermique entraîne aussi le basculement des lattes (PREISINGER, 1961 ; SERNA, 1973). Le spectre d'absorption du minéral est profondément modifié. Il apparaît dans la région des vibrations de valence de H_2O deux bandes à $3\ 533$ et $3\ 600\text{ cm}^{-1}$ et, dans la région de vibration de déformation angulaire, une bande à $1\ 612\text{ cm}^{-1}$ (spectre *c* de la fig. 18 B). Ces résultats ont déjà fait l'objet de publications (CANNINGS, 1968 ; PROST, 1973 *a* ; SERNA, 1973).

Les expériences que nous avons effectuées sur les systèmes deutérés indiquent que les homologues des bandes signalées plus haut sont respectivement à $2\ 589$, $2\ 674$ et $1\ 194\text{ cm}^{-1}$ (spectre *f* de la fig. 19).

L'étude de l'évolution des spectres de l'eau deutérée et non deutérée, en fonction de l'état d'hydratation du minéral, montre que l'eau se présente sous trois états différents. Le tableau 6 précise les conditions de déshydratation correspondant à chacun des états et, respectivement, les caractéristiques spectroscopiques des molécules d'eau.

b) *Évolution du spectre d'absorption infrarouge du réseau de la sépiolite en fonction de la teneur en eau du minéral.*

1. *Au niveau des groupes OH de constitution de l'argile.*

L'élimination de l'eau zéolitique entraîne des modifications dans les fréquences de vibration des hydroxyles de constitution du minéral. C'est ainsi que les bandes de vibration de valence et de déformation de ces groupes OH, situées à $3\ 690$ et 645 cm^{-1} , se déplacent respectivement vers $3\ 680$ et 655 cm^{-1} (fig. 18 A et B). On remarque que les déplacements de fréquence se font dans le sens opposé de ceux observés pour l'attapulgitite.

Le chauffage sous vide à 250°C provoque, quant à lui, de nouvelles modifications au niveau de la bande de vibration de valence des groupes OH de constitution du

TABLEAU 6

Tableau récapitulatif des états de l'eau dans la sépiolite ⁽¹⁾

État de l'eau	Conditions de déshydratation	Fréquence de vibration des molécules d'eau en cm ⁻¹				Nature et symétrie des molécules d'eau	Fréquence de vibration de valence des groupes OH de constitution en cm ⁻¹		Origine de la perturbation des groupes OH de constitution
		vibrations OH		vibrations OD			défor- mation	valence	
		défor- mation	valence	défor- mation	valence				
I	séchée à l'air	1 660	3 240	1 238	2 400	zéolithiques et de cristallisation (C _{2v} et C _s)	645	3 690	molécules d'eau zéolithiques
		1 635 (épaule- ment)	3 360	1 220 (épaule- ment)	2 480				
			3 570		2 635				
II	sous vide	1 622	3 570	1 216	2 580	quelques molécules d'eau zéolithiques (C _{2v}) + cristallisation (C _s)	655	3 680	
			3 620		2 635				
					2 690				
III	chauffage sous vide à 250°C (basculement des lattes)	1 612	3 533	1 194	2 589	cristallisation (C _s)		3 675	molécules d'eau de cristallisation
			3 600		2 674			3 690	

⁽¹⁾ Ce tableau rassemble aussi des données discutées dans le paragraphe suivant.

minéral. Cette bande se dédouble pour donner deux bandes à $3\,690$ et $3\,675\text{ cm}^{-1}$, d'intensité à peu près égale (spectre *f* de la fig. 19, spectre *c* de la fig. 18 C). Au fur et à mesure de l'élimination des dernières molécules d'eau de cristallisation, la bande à $3\,690\text{ cm}^{-1}$ diminue au profit de la bande à $3\,675\text{ cm}^{-1}$ (spectres *d* et *e* de la fig. 18 B et de la fig. 18 C). En conséquence, la moitié environ des hydroxyles de constitution du minéral sont perturbés par l'eau de cristallisation qui reste dans la sépiolite après chauffage sous vide de l'échantillon à 250°C .

Le tableau 6 résume les changements de fréquence successifs des vibrations des groupes OH de constitution de la sépiolite, en fonction de la teneur en eau du minéral.

2. Au niveau des groupements Si—O.

L'évacuation de l'eau zéolitique entraîne de profondes modifications dans la région de vibration des groupes Si—O (fig. 18 A). On observe, en particulier, sur le spectre de l'échantillon déshydraté par mise sous vide, une forte diminution de l'intensité de la bande à $1\,210\text{ cm}^{-1}$, qui permet la résolution d'une bande à $1\,195\text{ cm}^{-1}$, et le développement concomitant d'une bande à $1\,110\text{ cm}^{-1}$. La bande à $1\,195\text{ cm}^{-1}$ disparaît seulement quand toute l'eau zéolitique a été éliminée. Comme dans le cas de l'attapulgit, nous attribuons cette bande aux vibrations des groupements Si—O—Si qui assurent la jonction des lattes. Il y a, comme pour l'attapulgit, de légères modifications dans l'arrangement des lattes suivant que le minéral est hydraté ou déshydraté de son eau zéolitique (RAUTUREAU, 1974).

c) Étude de la structure et de l'arrangement des molécules d'eau présentes dans la sépiolite pour chacun des états de l'eau identifiés par spectroscopie infrarouge.

Les expériences présentées dans ce paragraphe ont été conduites pour déterminer des éléments de la structure de l'eau présente dans le minéral, selon les états successifs où elle se trouve au cours de la déshydratation. Elles consistent en la deutération progressive des échantillons maintenus à une teneur en eau constante. Nous présentons successivement la deutération progressive de la sépiolite séchée à l'air, déshydratée par mise sous vide et déshydratée par chauffage sous vide à 250°C .

1. Étude de l'eau présente dans la sépiolite hydratée. État I.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour l'attapulgit. L'échantillon contient environ 20 p. 100 d'eau par rapport à l'échantillon calciné. Cette teneur en eau est voisine de celle donnée par CAILLÈRE et HÉNIN (1961) pour un échantillon séché à l'air. Les canaux du minéral contiennent de l'eau zéolitique.

La figure 20 représente les spectres correspondant à la deutération progressive de la sépiolite hydratée.

Le spectre des vibrations de déformation angulaire des molécules de H_2O découplées (spectres *d* de la fig. 20) est formé d'une bande large et dissymétrique dont le maximum est situé à $1\,655\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre des vibrations de valence des groupes OD découplés (spectres *b* et *c* de la fig. 20) est formé, quant à lui, de deux bandes à $2\,495$ et $2\,628\text{ cm}^{-1}$. Il y a par conséquent deux types d'hydroxyles dans l'eau présente dans la sépiolite. Les deutéroxydes, qui correspondent à la bande à $2\,495\text{ cm}^{-1}$, sont engagés dans des liaisons hydrogène. Les autres, qui donnent la bande à $2\,628\text{ cm}^{-1}$, ne le sont pas.

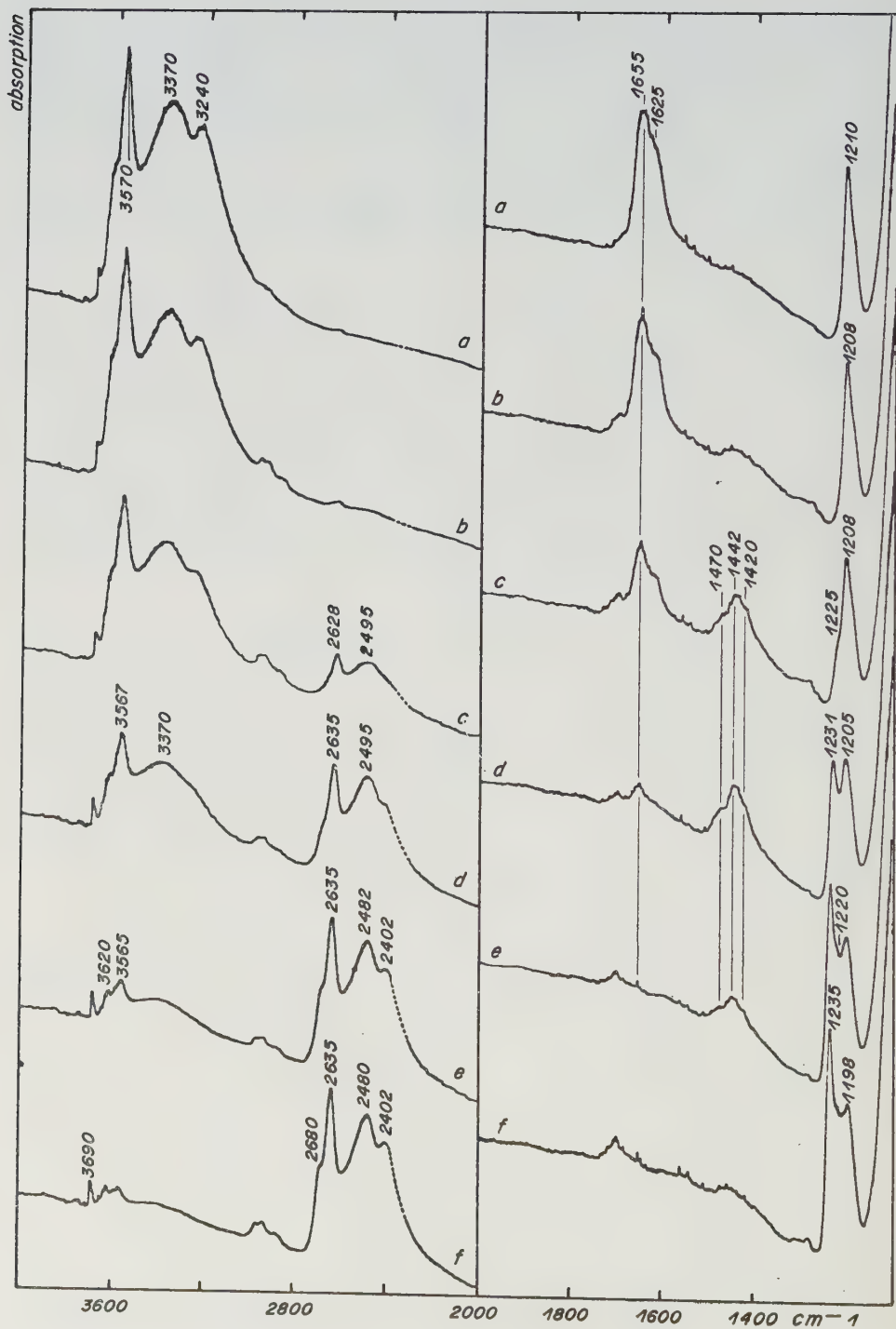


FIG. 20. — Deutération progressive de la sépiolite séchée à l'air (spectres a, b, c, d, e et f)

Enfin le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD est formé d'un maximum apparent à $1\,442\text{ cm}^{-1}$ et de deux épaulements à $1\,420$ et $1\,470\text{ cm}^{-1}$.

Le rétablissement des couplages intramoléculaires, obtenu en modifiant le taux de substitution de H par D, ne change pas l'allure générale du spectre des vibrations de valence de l'eau. On observe seulement un décalage des fréquences qui passent de $2\,495$ et $2\,628\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre OD de HOD (spectre *c* de la fig. 20) à $2\,480$ et $2\,635\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre de D_2O (spectre *f* de la fig. 20). L'augmentation de l'écart des fréquences entre les vibrations OD de HOD et les vibrations de valence de D_2O ainsi que la position relative des bandes sont dues aux couplages intramoléculaires qui existent entre les groupes OD de molécules de D_2O de symétrie C_s (BELLAMY et PACE, 1972).

Il y a une très grande analogie entre la sépiolite et l'attapulgit.

L'application du tableau 2 permet de dénombrer les différents types de molécules d'eau, à partir des enregistrements obtenus pour des deutérations partielles des échantillons. Il y a 3 bandes de vibration de déformation angulaire de HOD donc $n + m = 3$. Ne disposant pas d'une seconde équation pour déterminer n et m , nous sommes conduit à considérer les deux seuls cas possibles : $m = 0$ et $m = 1$. Or, nous avons montré plus haut qu'il y avait nécessairement des molécules de symétrie C_s . Dans ces conditions, $m = 1$ et $n = 2$. On en conclut qu'il existe deux types de molécules d'eau dont un a la symétrie C_s et l'autre, la symétrie C_{2v} .

Nous attribuons, par analogie avec ce qu'on a pour la natrolite, la bande à $1\,220$ et son homologue $1\,625\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau de symétrie C_s , et les bandes à $2\,480$ et $2\,635\text{ cm}^{-1}$ et leurs homologues à $3\,370$ et $3\,570\text{ cm}^{-1}$, aux vibrations de valence de ces mêmes molécules d'eau de symétrie C_s . Ces molécules d'eau contractent des liaisons hydrogène par l'intermédiaire d'un seul de leurs hydroxyles.

La fréquence de vibration de déformation angulaire à $1\,235\text{ cm}^{-1}$ et son homologue à $1\,635\text{ cm}^{-1}$ indique que les molécules d'eau correspondantes, qui ont la symétrie C_{2v} , ont leurs deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène. Les fréquences de vibration de valence de ces molécules d'eau sont voisines de $2\,480\text{ cm}^{-1}$ ou de $3\,370\text{ cm}^{-1}$ dans la région OH.

En conséquence, dans l'état I, les molécules d'eau présentes dans la sépiolite appartiennent à l'ensemble des molécules d'eau zéolitiques ou à l'ensemble des molécules d'eau de cristallisation. Une partie des molécules d'eau, sans qu'il soit possible de préciser s'il s'agit de molécules d'eau zéolitiques ou de cristallisation, a la symétrie C_{2v} , l'autre, la symétrie C_s .

2. Étude de l'eau présente dans la sépiolite déshydratée par mise sous vide. État II.

Cet état d'hydratation correspond au cas où la sépiolite a perdu une partie seulement de son eau zéolitique. L'argile contient d'après les déterminations que nous avons faites avec la balance de quartz (fig. 4 de l'annexe) environ 13 p. 100 d'eau par rapport à l'échantillon calciné. A cette teneur en eau correspond en moyenne 4 molécules d'eau environ par cation octaédrique de bord. Il reste par conséquent à peu près autant de molécules d'eau zéolitiques que de molécules d'eau de cristallisation.

La figure 21 représente les enregistrements obtenus pour des taux de substitution de H par D croissants.

Le spectre des vibrations de déformation angulaire des molécules de H_2O ou

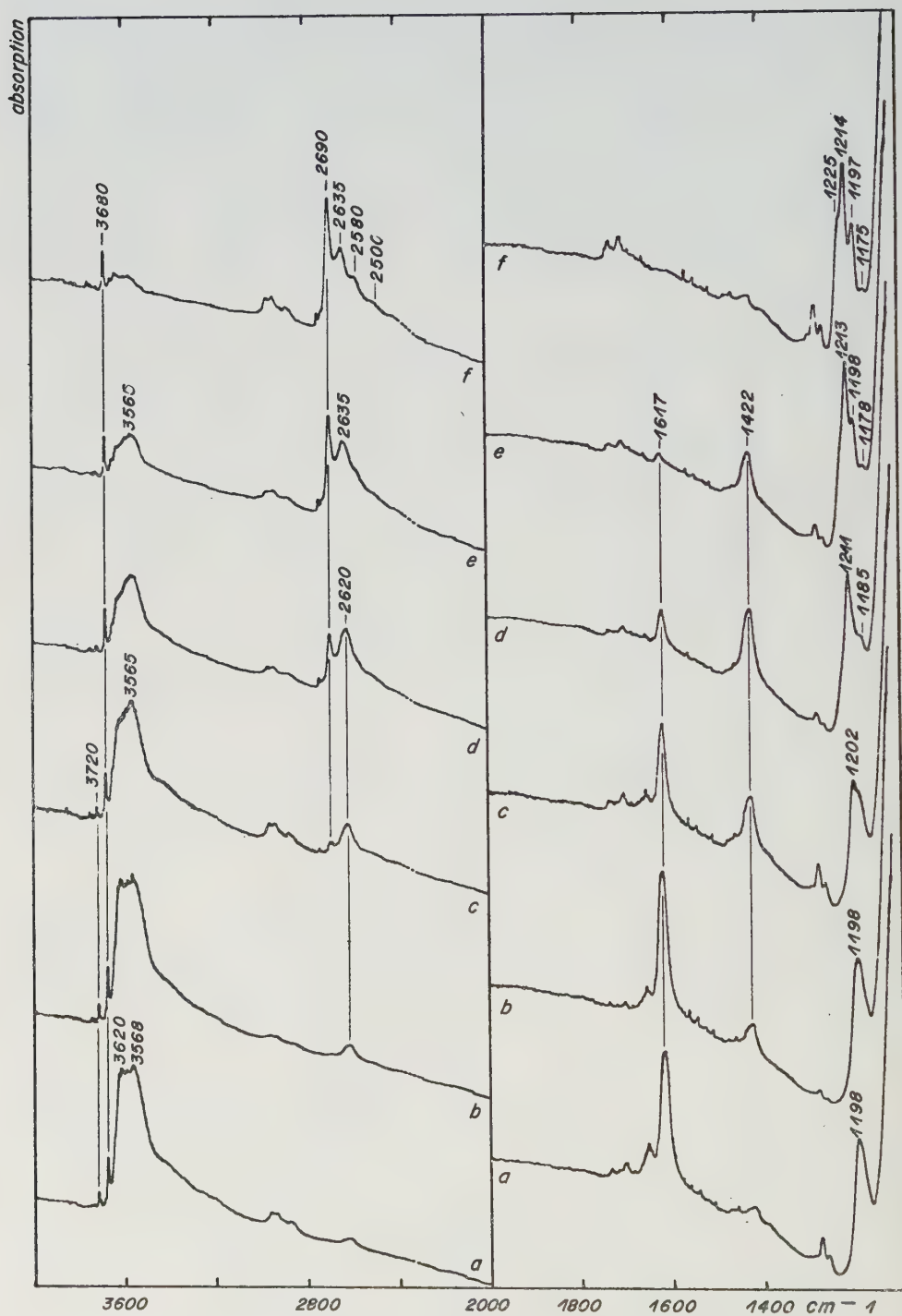


FIG. 21. — Deutération progressive (a, b, c, d, e et f) de la sépiolite déshydratée par mise sous vide

de D₂O découplées (spectres *d* et *c* de la fig. 21) est formé d'une seule bande située à 1 617 cm⁻¹ pour H₂O et à 1 202 cm⁻¹ pour D₂O. Le spectre des vibrations de valence des groupes OH ou OD découplés (spectres *b* et *e* de la fig. 21) est formé d'une seule bande dont le maximum apparent est à 3 565 cm⁻¹ pour les groupes OH et à 2 620 pour les groupes OD. Enfin, le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD est formé d'une seule bande dissymétrique dont le maximum apparent est à 1 422 cm⁻¹.

Les indications fournies, en particulier l'existence d'une seule bande de déformation angulaire à 1 617 cm⁻¹ pour les molécules de H₂O découplées, tendent à montrer que toutes les molécules d'eau sont identiques et ont la symétrie C_{2v}. Il n'en est rien car, lorsque le taux de D augmente, on n'observe pas deux bandes de part et d'autre de la bande à 2 620 cm⁻¹ mais quatre bandes situées à 2 500, 2 580, 2 635 et 2 690 cm⁻¹. La multiplicité des bandes observées est probablement due à la présence de plusieurs types de molécules d'eau.

Afin d'améliorer la résolution des bandes, l'expérience a été reprise à basse température (-125°C) à l'aide du dispositif décrit dans l'annexe (fig. 5).

La figure 22 représente les enregistrements obtenus au cours de cette expérience.

Les bandes d'absorption de l'eau présente dans la sépiolite déshydratée par mise sous vide apparaissent du côté haute fréquence du massif d'absorption de l'eau et ne sont, de ce fait, que faiblement perturbées par l'abaissement de température. On observe simplement un affinement des bandes. On peut considérer, par conséquent, que les bandes à 2 498, 2 576, 2 648 et 2 695 cm⁻¹ (spectre *e* de la fig. 22), qui correspondent à l'enregistrement obtenu à -125°C, sont les homologues des bandes à 2 500, 2 580, 2 635 et 2 690 cm⁻¹ (spectre *f* de la fig. 21) qui correspondent à l'enregistrement obtenu à la température du spectrographe.

Le spectre des vibrations de déformation angulaire des molécules de H₂O ou de D₂O découplées (spectres *d* et *c* de la fig. 22) est formé d'une seule bande située à 1 612 cm⁻¹ pour H₂O et à 1 210 cm⁻¹ pour D₂O. Le spectre des vibrations de valence des groupes OD découplés (spectre *b* de la fig. 22) est formé, quant à lui, de trois bandes à 2 600, 2 635 et 2 695 cm⁻¹. Enfin le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD est formé de trois bandes dont deux sont faciles à repérer (1 412 et 1 432 cm⁻¹) et une qui apparaît sous la forme d'un épaulement à 1 417 cm⁻¹. Cet épaulement apparaît clairement sur les enregistrements obtenus avec une échelle des abscisses étalée.

Les enregistrements obtenus à -125°C donnent une résolution équivalente dans la région OH et dans la région OD.

L'application du tableau 2, dont nous avons rappelé l'essentiel dans le chapitre précédent, permet, à partir des enregistrements obtenus pour des deutérations partielles de l'échantillon, de dénombrer les différents types de molécules d'eau. Il y a 3 bandes de vibration de déformation angulaire de HOD, donc $n + m = 3$. On observe, par ailleurs, 4 bandes vibration de valence de l'eau à 3 400, 3 520, 3 580 et 3 625 cm⁻¹ et leurs homologues à 2 498, 2 576, 2 648 et 2 695 cm⁻¹ donc $2n = 4$. En conséquence, il y a deux types de molécules d'eau dont un a la symétrie C_s et l'autre, la symétrie C_{2v}.

Dans l'état II, les molécules d'eau présentes dans la sépiolite comprennent une fraction de l'ensemble des molécules d'eau zéolitiques et la totalité des molécules d'eau de cristallisation. Les molécules d'eau zéolitiques ont la symétrie C_{2v} et leurs

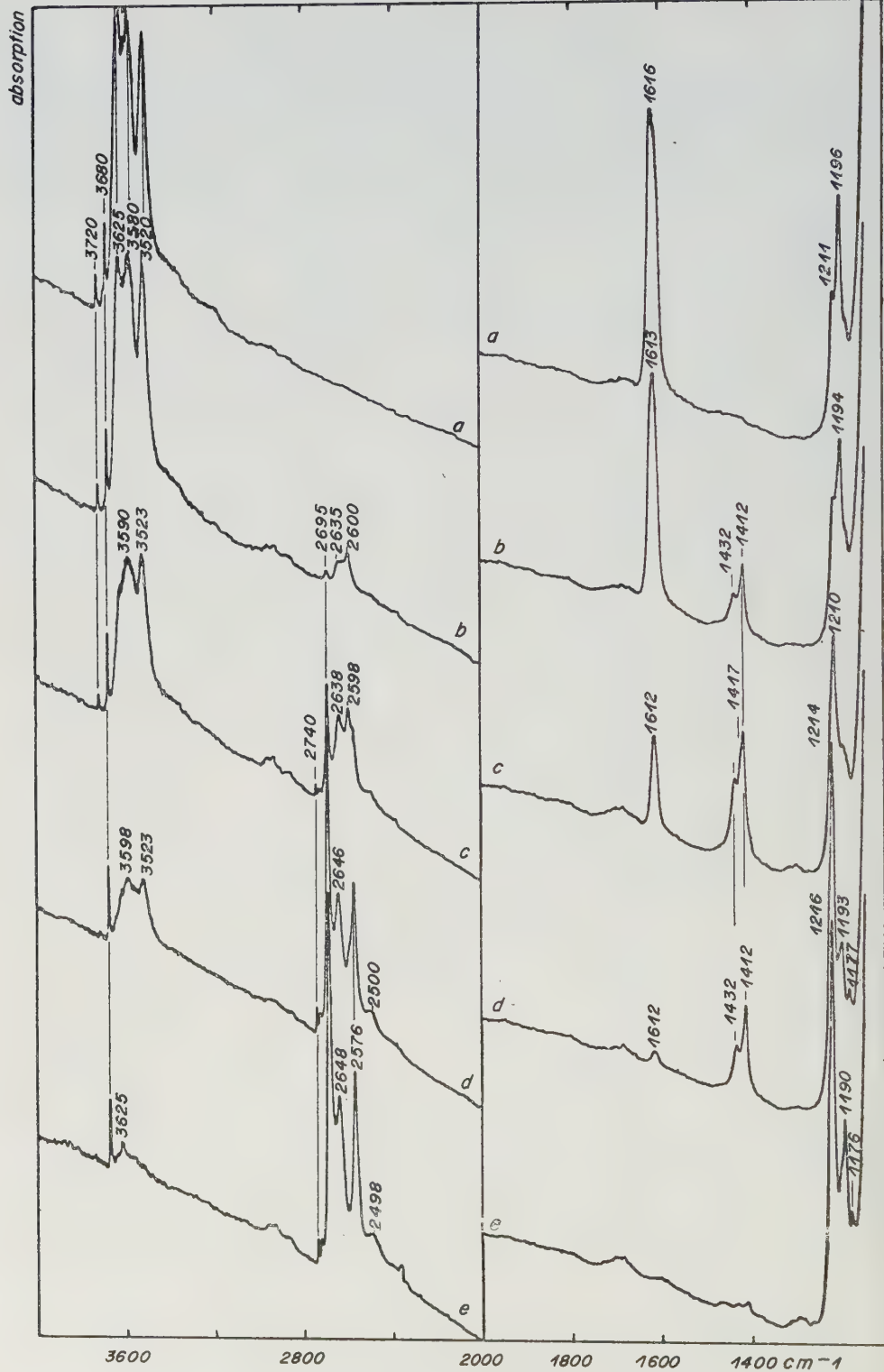


FIG. 22. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e)
à -125°C de la sépiolite déshydratée par mise sous vide

hydroxyles ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau de cristallisation ont la symétrie C_s et un de leurs hydroxyles est engagé dans une liaison hydrogène avec les molécules d'eau restantes.

3. *Étude de l'eau présente dans la sépiolite déshydratée par chauffage sous vide à 250°C. État III.*

Cet état d'hydratation correspond au cas où la sépiolite a perdu la totalité de son eau zéolitique et la moitié environ de son eau de cristallisation (SERNA, 1973). Il n'y a plus, par conséquent, qu'une molécule d'eau par cation octaédrique de bord.

Sur la figure 23 sont reproduits les spectres d'absorption infrarouge de l'eau présente dans la sépiolite pour des taux de substitution de H par D croissants. Le mode opératoire est celui qui a été décrit pour l'attapulgitite déshydratée par chauffage sous vide à 250°C.

Les spectres de vibration de déformation angulaire des molécules H_2O et D_2O découplées (spectres *d* et *c* de la fig. 23) sont formés d'une bande unique à $1\ 612\text{ cm}^{-1}$ pour H_2O et à $1\ 194\text{ cm}^{-1}$ pour D_2O . Il n'y a, par conséquent, qu'un seul type de molécules d'eau. L'examen des spectres de vibration de valence des groupes OD découplés (spectre *b* de la fig. 23) indique la présence de deux types de groupes OH. Les uns absorbent à $2\ 620\text{ cm}^{-1}$ et les autres à $2\ 638\text{ cm}^{-1}$. Le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD est formé d'une seule bande résolue dont le maximum est à $1\ 422\text{ cm}^{-1}$. On note, lorsque le taux de D augmente, le développement de deux bandes à $2\ 589$ et $2\ 674\text{ cm}^{-1}$ et la disparition concomitante des bandes à $2\ 620$ et $2\ 638\text{ cm}^{-1}$. Cette évolution découle du rétablissement des couplages intramoléculaires.

La résolution des deux bandes à $2\ 620$ et $2\ 638\text{ cm}^{-1}$ indique que les hydroxyles des molécules d'eau de cristallisation ne sont pas rigoureusement identiques, ce qui leur confère la symétrie C_s . Le petit écart observé (13 cm^{-1}) implique que le découplage qui en résulte est très faible (BELLAMY et PACE, 1972), ce qui explique la non résolution des deux bandes de déformation angulaire de HOD. D'ailleurs, lorsqu'on représente le rapport entre l'écart des fréquences de vibration de valence des groupes OD découplés et l'écart des fréquences de vibration de valence des groupes OD couplés, en fonction de l'écart des fréquences de vibration de déformation de HOD dans le cas de molécules d'eau ayant la symétrie C_s ou C_{2v} , on obtient la droite représentée par la figure 24. Cette représentation implique que les fréquences des groupes OD couplés correspondent uniquement aux couplages intramoléculaires. Nous avons ajouté à la liste des minéraux que nous avons étudiés Na_2 (Fe (CN) $_5$ NO), $2H_2O$ et $LiClO_4$, $3H_2O$ qui satisfont à cette condition. La droite que nous trouvons montre que l'écart entre les fréquences de déformation angulaire de HOD de l'eau présente dans la sépiolite est de l'ordre de 7 cm^{-1} . Cet écart implique, pour que les deux bandes de déformation angulaire de HOD soient résolues, que leur largeur à mi-hauteur soit inférieure à 10 cm^{-1} (LUCK et DITTER, 1967-68). Les valeurs observées sur les systèmes étudiés étant toujours nettement supérieures à 10 cm^{-1} , les deux bandes ne peuvent pas en conséquence être résolues. Ce cas particulier illustre les difficultés inhérentes à la mauvaise résolution des bandes.

En conséquence, dans l'état III, les molécules d'eau présentes dans la sépiolite appartiennent à l'ensemble des molécules d'eau de cristallisation. Ces molécules d'eau sont légèrement dissymétriques.

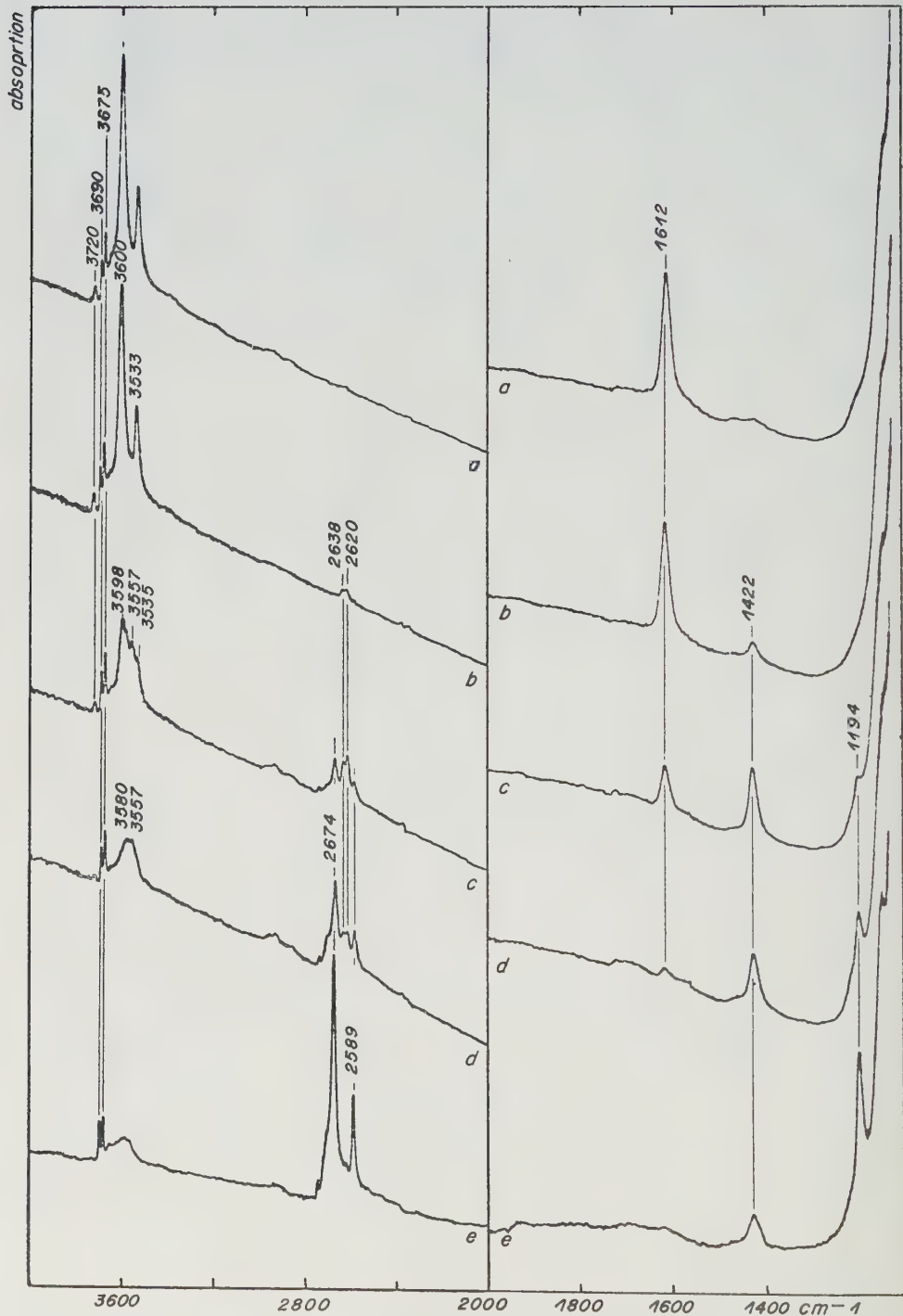


FIG. 23. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e) de la sépiolite déshydratée par chauffage sous vide à 250°C provoquant le basculement des lattes du minéral

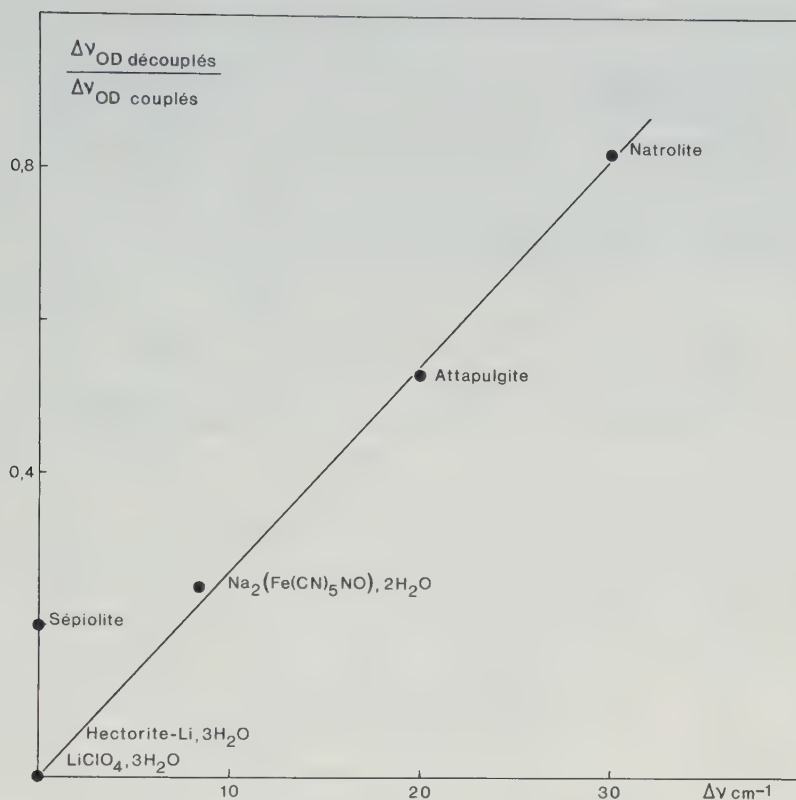


FIG. 24. — Droite représentant la variation relative des écarts entre les fréquences de vibration de valence des groupements OD découplés et couplés en fonction de l'écart des fréquences des vibrations de déformation angulaire de HOD

3. — Conclusion de l'étude des interactions des molécules d'eau zéolitiques et de cristallisation entre elles et avec les groupes hydroxyles du réseau de la sépiolite en fonction de la teneur en eau du minéral

a) Interactions H₂O—H₂O.

L'évolution du spectre infrarouge de la sépiolite en fonction de la teneur en eau du minéral montre l'existence de plusieurs états pour l'eau. Chacun de ces états est représenté schématiquement sur la figure 25.

Dans l'état I, les molécules d'eau zéolitiques et de cristallisation, présentes dans la sépiolite, sont liées entre elles par pont d'hydrogène. Une partie de ces molécules d'eau a la symétrie C_{2v}, l'autre la symétrie C_s.

Dans l'état II, qui concerne les molécules d'eau présentes dans l'argile après la mise sous vide de l'échantillon, il reste les molécules d'eau de cristallisation et quelques molécules d'eau zéolitiques. Les molécules d'eau zéolitiques ont la symétrie C_{2v} et leurs hydroxyles ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène. Par contre, les molécules d'eau de cristallisation ont la symétrie C_s car un de leur hydroxyle forme une liaison hydrogène avec les molécules d'eau zéolitiques.

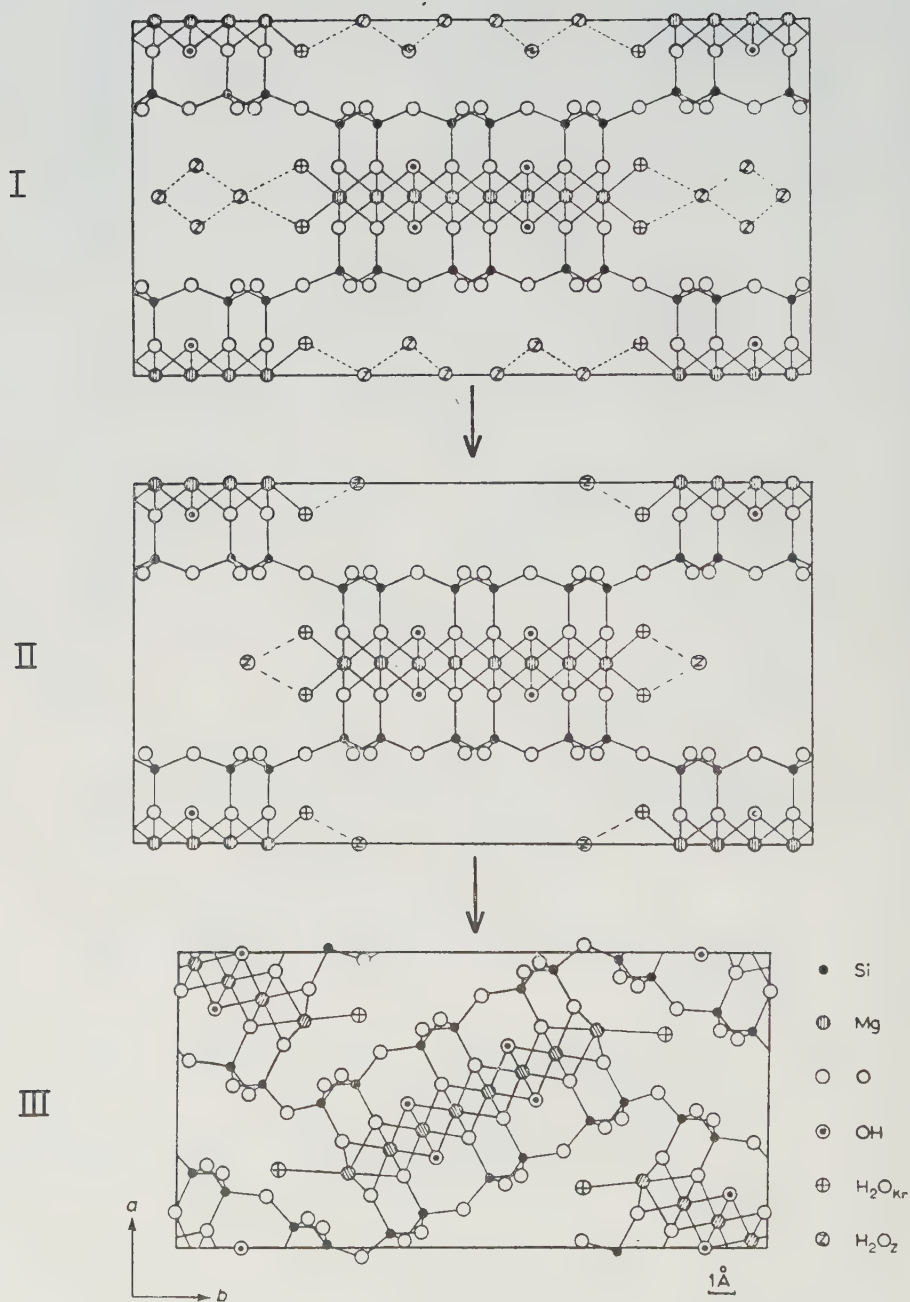


FIG. 25. - Représentation schématique des états de l'eau présente dans la sépiolite en fonction de la teneur en eau du minéral

Dans l'état III, les molécules d'eau de cristallisation restantes sont légèrement dissymétriques.

Les conditions de déshydratation, qui correspondent à chacun des états de l'eau définis dans le tableau 6, ne coïncident pas nécessairement avec les paliers de la courbe thermopondérale. On peut cependant rattacher certaines propriétés de la sépiolite aux états de l'eau que nous définissons. C'est le cas de l'adsorption de l'acétone ou du méthanol étudiée par SERNA (1973) qu'il semble plus facile d'interpréter en considérant l'état II, que nous avons défini plus haut, pour lequel il existe effectivement deux types de molécules d'eau : les molécules d'eau zéolitiques et les molécules d'eau de cristallisation.

b) *Interactions H_2O -groupes OH de constitution.*

Parallèlement à l'évolution des bandes d'absorption dues à l'eau présente dans la sépiolite, on note des perturbations au niveau des fréquences des bandes dues aux hydroxyles de constitution du minéral.

Dans l'état I, les hydroxyles de constitution sont perturbés par les molécules d'eau zéolitiques, ce qui entraîne le déplacement de la bande à $3\,680\text{ cm}^{-1}$ vers $3\,690\text{ cm}^{-1}$.

Dans l'état II, obtenu par mise sous vide de l'échantillon, les hydroxyles de constitution ne sont pas perturbés et vibrent à la fréquence de $3\,680\text{ cm}^{-1}$ voisine de celle du talc ($3\,677\text{ cm}^{-1}$). On remarquera que les molécules d'eau zéolitiques qui restent dans l'argile ne se trouvent pas à l'aplomb des cavités hexagonales au fond desquelles se situent les hydroxyles de constitution (fig. 25).

Dans l'état III, obtenu par chauffage sous vide à 250°C , les molécules d'eau de cristallisation restantes se trouvent, à la suite du basculement des lattes, à l'aplomb des cavités hexagonales des lattes voisines (fig. 25) (AHLRICH, communication personnelle). Seulement la moitié des groupes OH est perturbée, ce qui est conforme à une action ponctuelle de l'eau sur les groupes hydroxyles. L'élimination de l'eau entraîne la disparition de cette perturbation.

CONCLUSION

La dissymétrie des molécules d'eau présentes dans la natrolite résulte de la formation d'une liaison hydrogène entre l'un des hydroxyles de l'eau et un atome d'oxygène appartenant à un tétraèdre dont l'atome de Si^{++++} est substitué par Al^{+++} . Ce résultat montre la possibilité de formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées et les atomes d'oxygène d'une smectite qui a ses substitutions isomorphiques localisées dans la couche tétraédrique. En conséquence les interactions de l'eau adsorbée avec le réseau d'une argile qui a ses substitutions isomorphiques localisées dans la couche tétraédrique ne sont pas nécessairement identiques à celles qui apparaissent lorsque le minéral a ses substitutions isomorphiques localisées dans la couche octaédrique.

L'eau zéolitique et l'eau de cristallisation des minéraux fibreux possèdent les mêmes caractéristiques spectroscopiques lorsque les canaux de ces échantillons sont remplis d'eau. Ceci correspond à un état déterminé de l'eau. L'évacuation de l'eau

zéolitique entraîne l'apparition de bandes d'absorption infrarouge nouvelles montrant que l'eau de cristallisation qui reste dans l'argile n'est pas dans le même état que précédemment. Il faut, par conséquent, être prudent lors de l'interprétation des résultats de l'analyse thermique pondérale ou de l'analyse thermique différentielle. En effet, l'apparition sur ces courbes de plusieurs paliers ou de plusieurs pics ne constitue pas une preuve de l'existence, à une teneur en eau donnée, de plusieurs types d'eau. Le caractère non destructif de la technique de deutération partielle présente de ce point de vue un avantage certain.

Reçu pour publication en juillet 1975.

SUMMARY

STUDY OF CLAY HYDRATION : THE WATER-MINERAL INTERACTIONS AND THE WATER RETENTION MECHANISM.

I. — STUDY OF A ZEOLITE (NATROLITE) AND OF TWO FIBROUS MINERALS (ATTAPULGITE AND SEPIOLITE)

The states in which water molecules are found during the dehydration of attapulgite and sepiolite are defined on the basis of infra-red absorption criteria. Next, the structure of the water molecules corresponding to each of these states is studied by the partial deuteration technique.

On air-dried samples, the presence of water molecules with C_s symmetry is detected. In the case of natrolite, the C_s symmetry of the molecules is due to hydrogen bonding between one of the water hydroxyls and an oxygen atom belonging to the tetrahedra where Si^{++++} is replaced by Al^{+++} . In the case of attapulgite and sepiolite which have no replacement of Si^{++++} by Al^{+++} , the C_s symmetry of the molecules is due to hydrogen bonding between water molecules through a single hydroxyl.

Dehydration brings about the appearance of different states for the water, showing the necessity for studying the film of water adsorbed for each of the previously defined states by methods that do not disturb the arrangement of the water molecules : for example, infra-red spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE HYDRATATION VON TONEN : WECHSELWIRKUNGEN WASSER MINERAL UND MECHANISMUS DER WASSERZÜRÜCKHALTUNG.

I. — UNTERSUCHUNG ÜBER EINEN ZEOLITH (NATROLITH) UND ZWEI FIBRÖSE MINERALE (ATTAPULGIT UND SEPIOLITH)

Es werden zunächst die Lagen in dem sich die Wassermoleküle im Laufe der Dehydratation von Attapulgit und Sepiolith befinden, mit den Kriterien der Infrarotabsorption definiert. Hierauf wird die Struktur der Wassermoleküle in jeder dieser Lagen mit Hilfe der Technik des partiellen Austauschs untersucht.

Es wird in allen luftgetrockneten Untersuchungsproben die Gegenwart von Wassermolekülen mit der Symmetrie C_s entdeckt. Im Fall von Natrolith ist die Symmetrie C_s der Moleküle bedingt durch die Wasserstoffbindung zwischen der einen Hydroxylgruppe des Wassers und einem Sauerstoffatom das zu den Tetraedern gehört wo Si^{++++} durch Al^{+++} ersetzt ist. Im Fall von Attapulgit und Sepiolith dagegen, die keine Substitution von Si^{++++} durch Al^{+++} aufweisen, ist die Symmetrie C_s bedingt durch die Bildung einer Wasserstoffbindung zwischen Wassermolekülen über eine einzige Hydroxylgruppe.

Die Dehydratation bringt es mit sich, dass das Wasser in verschiedenen Lagen erscheint. Dies zeigt die Notwendigkeit, den adsorbierten Wasserfilm für jede der vorher definierten Lagen zu untersuchen, und zwar mit Methoden, die die Anordnung der Wassermoleküle nicht stören : beispielsweise mit der Infrarot-Spektroskopie.

РЕЗЮМЕ

Изучение оводнения глины : взаимодействие молекул воды нагrolита, аттапульгита и сепиолита, между собой и с сетью.

P. ПРОСТ

Прежде всего, на базе критериев поглощения инфра-красных лучей, определяется состояние молекул воды при обезвоживании аттапульгита и сепиолита. Затем, с помощью частичной их дейтеризации, изучается структура молекул воды находящихся в каждом из этих состояний.

Во всех образцах, высушенных на воздухе, детектируется присутствие молекул воды с симметрией C_5 . В случае патролита симметрия C_5 молекул зависит от образования водородной связи между одним из гидроксильных атомов и одним из атомов кислорода тетраэдров в которых Si^{++++} замещен Al^{+++} . В то время, как в случае аттапульгита и сепиолита у которых Al^{+++} не заменяет Si^{++++} , симметрия C_5 молекул связана с образованием, с помощью одного только гидроксильного атома, водородной связи между молекулами самой воды.

Обезвоживание приводит значит к появлению разных состояний воды, указывающих на необходимость изучения пленки адсорбции каждого из этих состояний, определенных ранее при помощи методов не нарушающих размещения ее молекул : например, инфра-красной спектроскопии.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ouvrages généraux

- BARCHEWITZ P., 1961. *Spectroscopie infrarouge*. Tome I. Vibrations moléculaires, 238 p., Gauthier-Villars, Paris.
- BARCHEWITZ P., 1967. *Spectroscopie infrarouge*. Tome II. Fonction potentielle. Moment dipolaire. Notions de spectrochimie, 107 p., Gauthier-Villars, Paris.
- CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1963. *Minéralogie des argiles*, 355 p., Masson, Paris.
- EISENBERG D., KAUFMANN W., 1969. *The structure and properties of water*, 296 p., Clarendon Press, Oxford.
- FARMER V. C., 1974. *The infrared spectra of minerals*, 539 p., Mineralogical Society, Londres.
- FRANKS F., 1972. *Water. A comprehensive Treatise*. Vol. 1 : The physics and physical chemistry of water, 596 p.; Vol. 2 : Water in crystalline hydrates. Aqueous solutions of simple nonelectrolytes, 684 p.; Vol. 3 : Aqueous solutions of simple electrolytes, 472 p. Plenum Press, New-York, Londres.
- HERZBERG G., 1945. *Molecular spectra and molecular structure*. II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules, 632 p., Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, New York.
- WILSON E. B., DECIUS J. C., CROSS P. C., 1955. *Molecular vibrations. The theory of infrared and raman vibrational spectra*, 388 p., McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, Londres.

Articles

- ALVAREZ-ESTRADA D., SANCHEZ-CONDE C., 1967. Estudio y caracterización de una atapulgita. *Bol. Soc. Esp. de Cerámica*, **6**, 717-730.
- BELLAMY L. J., BLANDAMER M. J., SYMONS M. C. R., WADDINGTON D., 1971. Infra-red spectra of salt hydrates. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3435-3440.
- BELLAMY L. J., PACE R. J., 1972. The effects of non-equivalent hydrogen bonding on the stretching frequencies of primary amines and of water. *Spectrochim. Acta*, **28 A**, 1869-1876.
- BENEDICT W. S., GAILLAR N., PLYLER E. K., 1956. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.*, **24**, 1139-1165.
- BRADLEY W. F., 1940. Structure of attapulgite. *Am. Mineralogist.*, **25**, 405-410.
- BRAUNER K., PREISINGER A., 1956. Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.*, **6**, 120-140.
- CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1961. In BROWN G., *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Sepiolite. 325-341, Mineralogical Society, Londres.
- CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1961. In BROWN G., *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Palygorskite, 343-352, Mineralogical Society, Londres.
- CANNINGS F. R., 1968. An infrared study of hydroxyl groups on sepiolite. *J. Phys. Chem.*, **72**, 1072-1074.
- DRITS V. A., ALEXANDROVA V. A., 1966. A propos de la nature cristallochimique de la palygorskite (en russe). *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, **95**, 551-560.
- FALK M., FORD T. A., 1966. Infrared spectrum and structure of liquid water. *Can. J. Chem.*, **44**, 1699-1707.
- FALK M., KNOP O., 1973. In FRANKS F., *Water. A comprehensive treatise*. Vol. 2 : Water in stoichiometric hydrates. 55-113, Plenum Press, New-York, Londres.
- FARMER V. C., RUSSELL J. D., 1971. Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2737-2749.
- FIFER R. A., SCHIFFER J., 1970. Intramolecular interactions in the water molecule : The stretch-stretch interaction force constant of water molecules in hydrogen-bonded systems. *J. Chem. Phys.*, **52**, 2664-2670.
- FIFER R. A., SCHIFFER J., 1971. Intermolecular coupling of water molecules in copper chloride dihydrate. *J. Chem. Phys.*, **54**, 5097-5102.
- FISHMAN E., SAUMAGNE P., 1965. Near-infrared spectrum of liquid water from 30 to 374°. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3671.
- FRIPIAT J. J., ROUXHET P., JACOBS H., 1965. Proton delocalization in micas. *Am. Mineralogist*, **50**, 1937-1958.
- GARD J. A., FOLLETT E. A. C., 1968. A structural scheme for palygorskite. *Clay Miner.*, **7**, 367-370.
- GLAESER R., MANTINE I., MERING J., 1967. Observations sur la beidellite. *Bull. Groupe fr. Argiles*, t. XIX, 125-130.
- GREINACHER E., LÜTTKE W., MECKE R., 1955. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Wasser, geloöst in organischen Lösungsmitteln. *Z. Elektrochem.*, **59**, 23-31.
- HAYASHI H., OTSUKA R., IMAI N., 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *Am. Mineralogist*, **53**, 1613-1624.
- HUGGINS C. W., DENNY M. V., SHELL H. R., 1962. Palygorskite, an asbestiform mineral. *Rep. U. S. Bur. Mines No. 6071*, p. 17.
- IMAI N., OTSUKA R., KASHIDE H., HAYASHI H., 1969. Dehydration of palygorskite and sepiolite from the Kuzuu District, Tochigi Pref., Central Japan. *Proc. Int. Clay Conf.*, 99-108.
- KLING R., SCHIFFER J., 1971. Intra- and intermolecular interactions in and between water molecules in calcium sulfate dihydrate. *J. Chem. Phys.*, **54**, 5331-5338.
- LONGCHAMBON H., 1936. Sur les propriétés caractéristiques des palygorskites. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **203**, 672-674.
- LONGCHAMBON H., 1937. Sur certaines caractéristiques de la sépiolite d'Ampandandrava. *Bull. Soc. Fr. Min.*, **60**, 232-276.
- LUCK W. A. P., DITTER W., 1967-68. Band overlapping and water structure. *J. Mol. Structure*, **1**, 339-348.
- MEIER W. M., 1960. The crystal structure of natrolite. *Z. Kristallogr.*, **113**, 430-444.
- MENDELOVICI E., 1973. Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite. *Clays and Clay Miner.*, **21**, 115-119.
- NAGY B., BRADLEY W. F., 1955. The structural scheme of sepiolite. *Am. Mineralogist*, **40**, 885-892.
- NAKAMOTO K., MARGOSHES M., RUNDLE R. E., 1955. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480-6486.
- NATHAN Y., 1969. Dehydration of Palygorskites and sepiolites. *Proc. Int. Clay Conf.*, 91-98.

- NOVAK A., 1974. In *Structure and bonding*. Vol. 18 : Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data. 177-216, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- OTSUKA R., HAYASHI H., SHIMODA S., 1968. Infrared absorption spectra of sepiolite and palygorskite. *Mem. School Sci. Eng. Waseda Univ.*, **32**, 13-24.
- OTSUKA R., HAYASHI H., IMAI N., 1970. Thermal analysis study of analcime, natrolite and laumontite. *Mem. School Sci. Eng. Waseda Univ.*, **34**, 107-123.
- PANESH V. I., NASEDKINA V. Kh., NASEDKIN V. V., 1967. Caractéristiques minéralogiques et particularités de la déshydratation des minéraux du groupe des zéolites (en russe). *Vod. Vulkanicheskie Stekla Postvulkanicheskie Miner., Akad. Nauk. SSSR, Inst. Geol. Rud. Mestorozh., Petrogr., Mineral. Geokhim.*, 56-92.
- PENG C. J., 1955. Thermal Analysis study of the natrolite group. *Am. Mineralogist*, **40**, 834-856.
- PERRAM J. W., 1968. Interpretation of spectra. *J. Chem. Phys.*, **49**, 4245-4246.
- PREISINGER A., 1959. X-Ray study of the structure of sepiolite. *Proc. Sixth Nat. Conf. on Clays and Clay Miner.*, 61-67.
- PREISINGER A., 1961. Sepiolite and related compounds : its stability and application. *Proc. Tenth Nat. Conf. on Clays and Clay Miner.*, 365-371.
- PROST R., 1969. Remarques générales sur l'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des silicates. *Ann. agron.*, **20** (6), 547-564.
- PROST R., 1971. Spectre infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles saturées par du lithium pour des teneurs en eau inférieures à 5 p. 100. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **273**, série D, 1467-1469.
- PROST R., 1973. a). Spectre infrarouge de l'eau présente dans l'attapulgit et la sépiolite. *Bull. Groupe fr. Argiles*, XXV, 53-63. b) The influence of the Christiansen effect on i. r. spectra of powders. *Clays and Clay Miner.*, **21**, 363-368.
- PROST R., 1974. Spectre i. r. de l'eau présente dans la natrolite. *Spectrochim. Acta*, **30 A**, 1855-1859.
- RAUTUREAU M., 1974. *Analyse structurale de la sépiolite par microdiffraction électronique. Relations avec les propriétés physicochimiques*. Thèse Fac. Sci. Orléans.
- RAUTUREAU M., TCHOUBAR C., 1972. Étude morphologique de la sépiolite par microscopie électronique. *J. Microscopie Paris*, **14**, 139-146.
- RAUTUREAU M., CAILLÈRE S., 1974. Interprétation des courbes thermiques en fonction des données structurales de la sépiolite. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **278**, série D, 1661-1664.
- SAUMAGNE P., JOSIEN M. L., 1958. Vibrations de valence des molécules H₂O, D₂O et HDO dans les solvants organiques. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 813-820.
- SAUMAGNE P., 1970. Comparison between two models of complexed water : open water dimer and I-I complexed water. *J. Chem. Phys.*, **53**, 3768.
- SEIDL V., KNOP O., FALK M., 1969. Infrared studies of water in crystalline hydrates : gypsum, CaSO₄, 2 H₂O. *Can. J. Chem.*, **47**, 1361-1368.
- SERNA-PEREDA C., 1973. *Naturaleza y propiedades de la superficie de la sepiolita*. Thèse, Madrid.
- TARASEVICH Ju., 1970. Études spectrales de la déshydratation thermique de la palygorskite (en russe). *Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR*, **10**, série B, Kiev, 938-942.
- TARASEVICH Ju., OVCHARENKO F. D., 1971. Étude par spectroscopie de l'interaction de l'eau avec la surface de la palygorskite (en russe). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **200**, 897-900.
- TORRIE B. H., BROWN I. D., PETCH H. E., 1964. Neutron diffraction determination of the hydrogen positions in natrolite. *Can. J. Phys.*, **42**, 229-240.
- TSUBOI M., 1950. On the positions of the hydrogen atoms in the crystal structure of muscovite, as revealed by the infra-red absorption study. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **23**, 83-88.
- VENIALE F., 1972. Analisi termo-igrometrica di processi di disidratazione in opali, idro-crisotilo, sepioliti e palygorskiti. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petr.*, **28**, 339-350.

ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES ARGILES : INTERACTIONS EAU-MINÉRAL ET MÉCANISME DE LA RÉTENTION DE L'EAU ⁽¹⁾

II. — ÉTUDE D'UNE SMECTITE (HECTORITE)

R. PROST

*Station de Science du Sol,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
78000 Versailles*

RÉSUMÉ

La méthodologie utilisée pour l'étude de l'eau présente dans la natrolite, l'attapulgite et la sépiolite est appliquée au cas de l'eau adsorbée sur une smectite : l'hectorite. Plusieurs états de l'eau sont définis au cours de la déshydratation du minéral. L'étude pour chacun de ces états de la structure du film d'eau et des interactions des molécules d'eau adsorbées avec les groupes OH de constitution de l'argile nous a conduit :

1° à proposer un modèle pour l'arrangement des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire des systèmes hydratés à une couche,

2° à calculer pour différents teneurs en eau de l'argile le pourcentage de la surface du minéral réellement recouverte par l'eau,

3° à estimer pour les systèmes ne dépassant pas l'état monocouche les quantités d'eau adsorbées sur les surfaces internes et sur les surfaces externes de l'argile.

INTRODUCTION

L'influence des argiles gonflantes sur les propriétés physiques et physico-chimiques des sols est souvent déterminante. Il est donc nécessaire pour mieux comprendre ces propriétés d'entreprendre des études allant dans le sens d'une meilleure connaissance du mécanisme de l'hydratation des smectites.

L'hectorite a été choisie comme modèle d'argile gonflante. Cette smectite présente, en effet, pour l'étude de l'eau absorbée par spectroscopie infrarouge, deux avantages :

⁽¹⁾ La première partie de ce travail est parue dans le n°4, 1975 des *Annales agronomiques*, p. 401-461.

1° la bande de vibration de valence des groupes OH de constitution située à 3680 cm^{-1} est peu intense et ne gêne pas l'examen des bandes de vibration de valence de l'eau ;

2° cette argile donne d'excellents films autoporteurs.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'EAU PRÉSENTE DANS L'HECTORITE

I. — PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU MINÉRAL

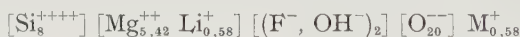
L'échantillon que nous avons étudié provient du gisement d'Hector (Californie).

Morphologie.

A l'état naturel cette argile se présente sous la forme d'une roche de couleur blanche qui contient un peu de CaCO_3 comme impureté. Ce minéral se disperse facilement dans l'eau et donne un gel. La séparation granulométrique de la fraction inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$ doit se faire sur une suspension très diluée (quelques mg/cm^3). L'étude du minéral par microscopie électronique (MÉRING et OBERLIN, 1971), montre que les particules élémentaires ont la forme de lattes minces de $1\text{ }\mu\text{m}$ de long et $0,1\text{ }\mu\text{m}$ de large. Ces lattes sont en fait la juxtaposition bord à bord, suivant l'axe de la latte, de monocristaux dont la largeur n'excède pas $200\text{ }\text{\AA}$.

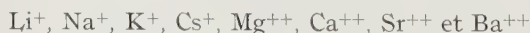
Composition chimique.

L'hectorite a la formule chimique suivante :



Du point de vue de sa constitution chimique ce minéral est donc caractérisé par une teneur en fluor importante. Le déficit de charge positive qui résulte de la substitution dans la couche octaédrique d'ions Mg^{++} par des ions Li^{+} , est compensé par des cations interfoliaires échangeables. La capacité d'échange du minéral est de 76 méq. pour 100 g d'argile séchée à 300°C sous vide, c'est-à-dire débarrassée de la totalité de son eau d'hydratation.

L'argile est mise sous la forme homoionique souhaitée par contacts répétés, généralement quatre, avec une solution du chlorure du cation désiré ; l'excès de sel étant éliminé par lavage jusqu'à ce qu'on retrouve la capacité d'échange du minéral. Nous avons étudié l'hectorite sous les formes homoioniques suivantes :



Structure.

L'hectorite est une smectite trioctaédrique à substitutions octaédriques. Sa structure est proche de celle du talc qui constitue le modèle idéal.

Surface.

Les monocristaux qui forment les lattes sont constitués par la superposition de plusieurs feuillets élémentaires. On distingue généralement :

— la surface externe du minéral dont l'aire est égale à la surface développée du parallélépipède formé par le monocristal. Cette surface correspond, en particulier, à la surface accessible à l'azote quand l'hectorite est déshydratée. La détermination de l'aire de la surface peut, par conséquent, être effectuée par la méthode décrite par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (1945) ;

— la surface totale du minéral dont l'aire est égale à la surface développée de tous les feuillets élémentaires qui constituent le monocristal, séparés, par exemple, avec de l'eau. L'accessibilité de cette surface à l'éthylène glycol est mise à profit dans la technique développée par DYAL et HENDRICKS (1950) pour en déterminer l'aire ;

— la surface interne. Elle existe seulement quand les feuillets de l'argile sont écartés, en particulier par de l'eau. L'aire de cette surface est la différence entre l'aire de la surface totale et l'aire de la surface externe.

Isothermes d'adsorption d'eau.

Elles ont été établies à 20°C en adsorption et en désorption pour tous les échantillons d'hectorite étudiés. La figure 26 représente le schéma du montage que nous

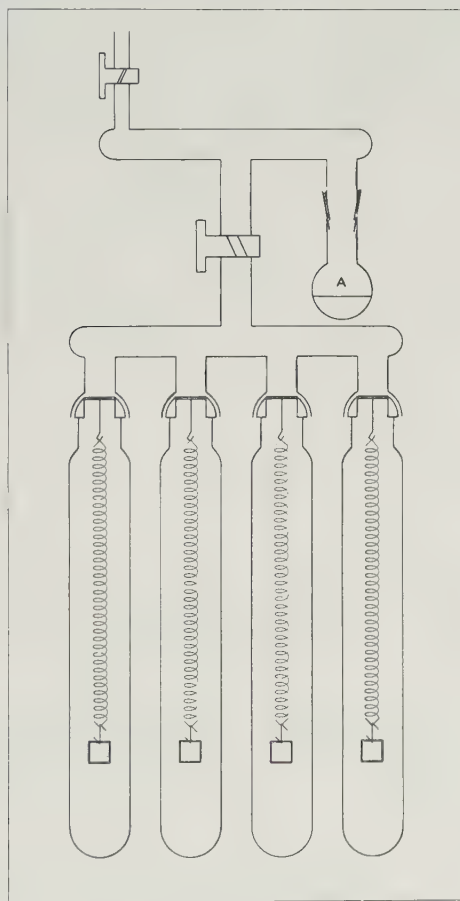


FIG. 26. — Schéma du montage utilisé pour l'établissement des isothermes d'adsorption d'eau

avons utilisé. Les variations de poids sont déterminées en suivant les changements de cote de l'extrémité de chaque spirale de quartz à l'aide d'un cathétomètre. Les échantillons ont été préalablement déshydratés par mise sous un vide de 10^{-3} mm de Hg à 40°C , pendant deux jours. Les teneurs en eau ont toutefois été calculées par rapport au poids de l'échantillon chauffé à 300°C sous un vide de 10^{-2} mm de Hg. Ce qui

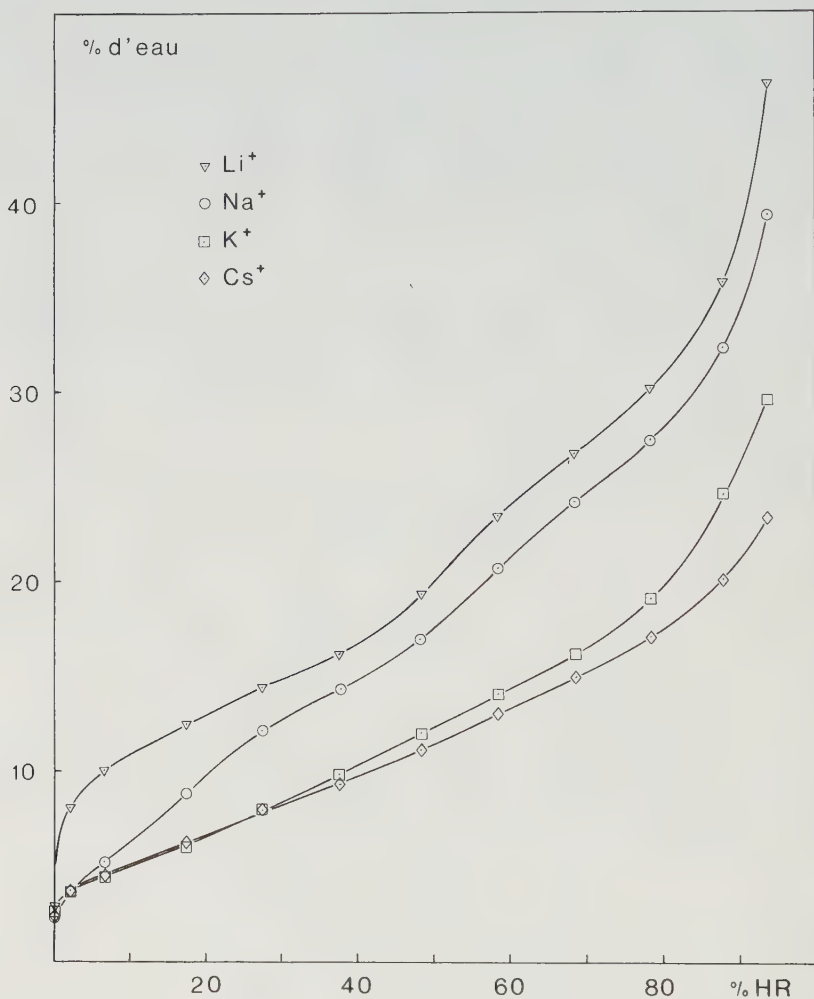


FIG. 27 A. — Isothermes d'adsorption d'eau de l'hectorite, à 20°C

fait qu'au point zéro de l'isotherme, tous les échantillons contiennent une quantité d'eau variable suivant la nature du cation. Seuls les résultats obtenus en désorption ont été représentés sur la figure 27 (A et B). Ceci pour deux raisons :

— la plupart des expériences de spectroscopie infrarouge ont été faites en désorption ;

— il est pratiquement impossible de partir d'un système complètement déshydraté sans prendre le risque de transformer l'argile de façon irréversible. Il est en effet nécessaire de chauffer certains échantillons jusqu'à 300°C pour éliminer la tota-

lité de l'eau d'hydratation. C'est, en particulier, le cas pour l'hectorite saturée par des cations bivalents. L'aptitude des échantillons chauffés à une température aussi élevée à se réhydrater est notablement modifiée (RUSSEL et FARMER, 1964). Si, pour éviter ces problèmes, on part de systèmes partiellement déshydratés, alors

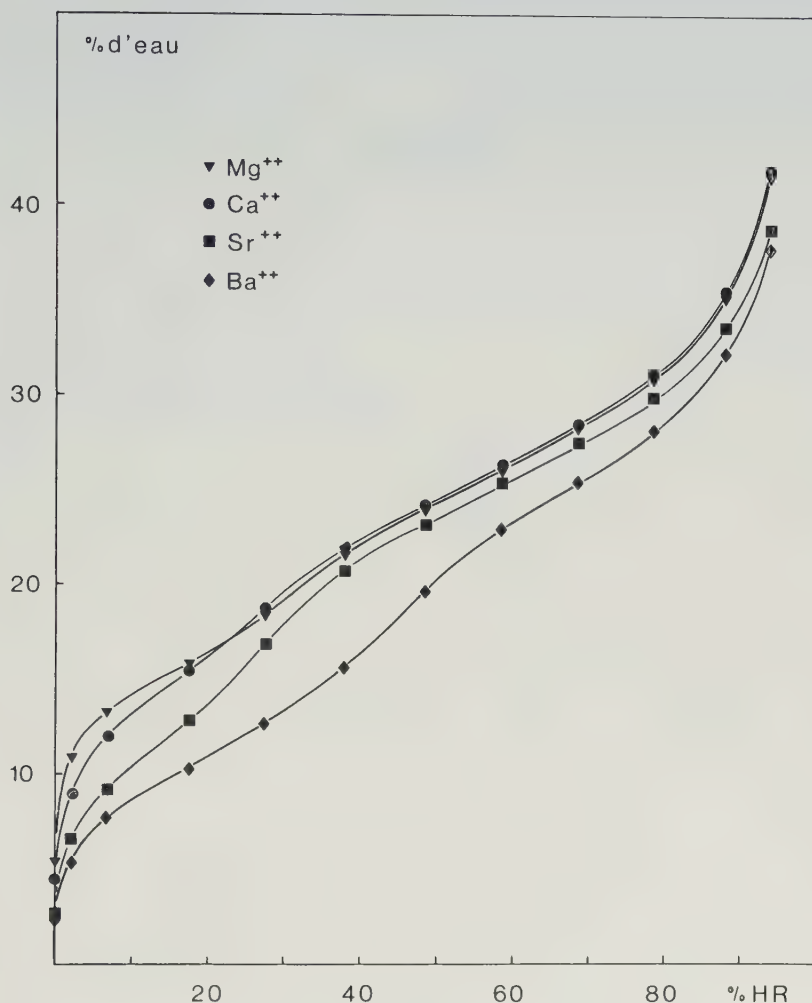


FIG. 27 B. — Isothermes d'adsorption d'eau de l'hectorite, à 20°C

l'allure de l'isotherme dépendra de la teneur en eau initiale. Au contraire, les isothermes obtenues en désorption sont reproductibles à la seule condition de partir de systèmes suffisamment hydratés (MOONEY *et al.*, 1952 *a* et *b*). Les isothermes présentées satisfont à cette condition.

Les teneurs en eau des échantillons placés dans une humidité relative nulle ⁽¹⁾ sont rassemblées dans le tableau 7. On constate que la quantité d'eau fixée dans ces conditions dépend de la nature du cation échangeable.

⁽¹⁾ Quand nous parlons d'humidité relative nulle, il s'agit en fait de celle fixée par de l'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$) et qui est égale à 0,002 lorsque la température est de 20°C (GREENWALT, 1925).

Variation des distances interfeuillet en fonction de la teneur en eau.

Cette mesure est faite par diffraction des RX. Le dépôt orienté d'hectorite est placé dans une enceinte thermostatée à 20°C où il est possible de le maintenir à une humidité convenable. Les dépôts orientés d'argile de départ ont été obtenus par évaporation lente d'une suspension sur une lame de verre, à une humidité relative de 60 p. 100, puis réhydratés par mise en contact avec une pression de vapeur d'eau saturante. La figure 28 (A et B) représente les courbes d'ouverture des différents échantillons obtenus en désorption, en fonction des teneurs en eau.

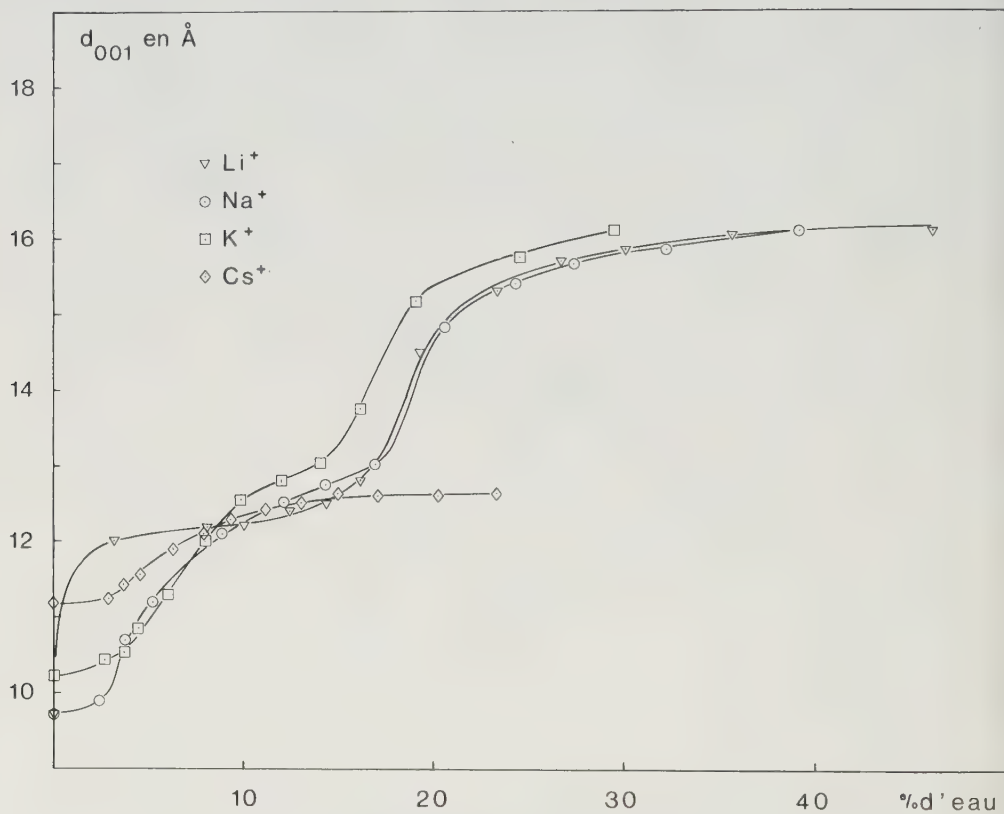


FIG. 28 A — Courbes représentatives des espacements apparents d_{001} de l'hectorite en fonction de la teneur en eau

À 0 p. 100 d'humidité relative, les espacements d_{001} apparents (tabl. 7) observés pour l'hectorite saturée par Li^+ ou Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} sont compatibles avec l'ouverture de la totalité des feuillet. LE RENARD et MAMY (1971) trouvent en effet, dans les mêmes conditions, une ouverture rationnelle à 11,9 Å, qui correspond à la formation d'une monocouche d'eau, pour une phlogopite altérée saturée par Ca^{++} . Les espacements d_{001} apparents observés avec l'hectorite-Na, K ou Cs ne satisfont en aucun cas à cette condition. En particulier, dans le cas de l'hectorite-Cs, l'espacement d_{001} apparent observé correspond à l'épaisseur du feuillet à laquelle s'ajoute l'encombrement des cations Cs^+ .

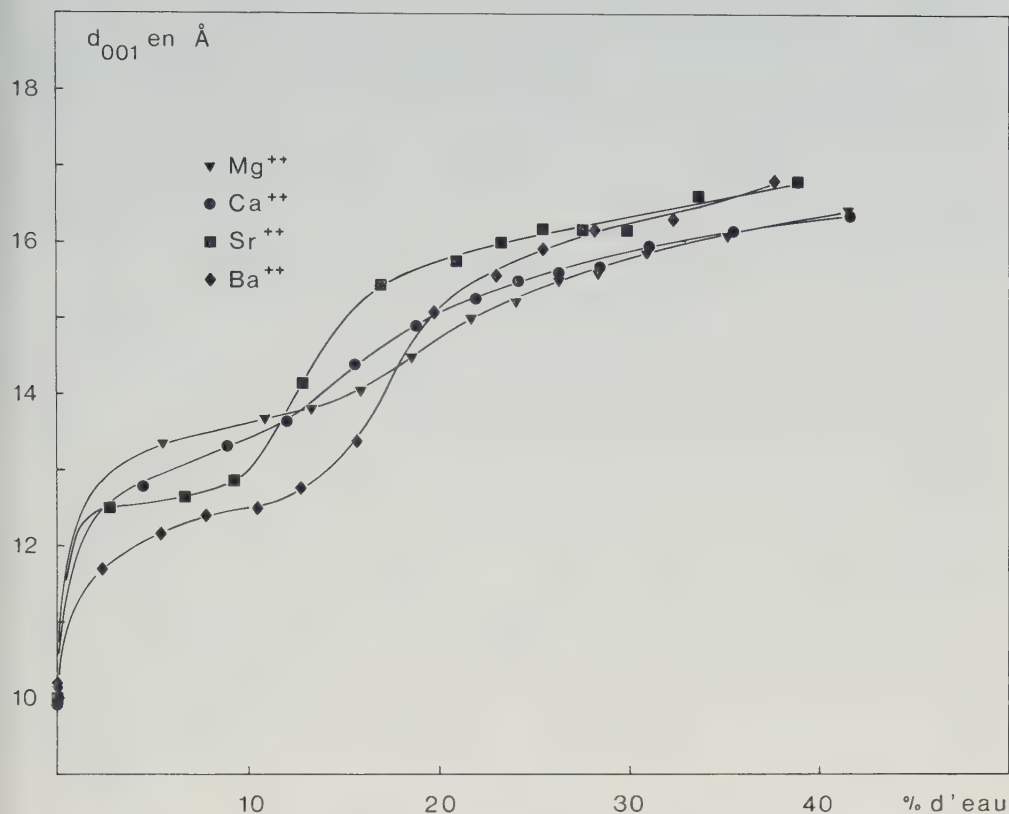


FIG. 28 B. — Courbes représentatives des espacements apparents d_{001} de l'hectorite en fonction de la teneur en eau

TABLEAU 7

Quantité d'eau fixée et espacement d_{001} apparent des échantillons placés dans l'humidité relative fixée par de l'acide sulfurique concentré

Hectorite	Quantité d'eau fixée en p. 100	d_{001} apparent en Å
Li	3,14	12
Na	2,32	9,9
K	2,69	10,45
Cs	2,84	11,25
Mg	5,51	13,33
Ca	4,43	12,8
Sr	2,72	12,52
Ba	2,30	11,7

Analyse thermique différentielle (A.T.D.).

Nous avons repris l'expérience faite par HENDRICKS *et al.* (1940) sur la montmorillonite. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil Du Pont de Nemours dans une cellule D.S.C. (« Differential Scanning Calorimeter Cell »).

La figure 29 rassemble les courbes obtenues dans le cas de l'hectorite-Mg et Ca préalablement conditionnée dans une atmosphère à 0 puis 20 et 50 p. 100 d'humidité relative et les courbes obtenues dans le cas de l'hectorite-Mg, Ca, Li et Na, lorsque ces échantillons ont été placés dans une atmosphère à humidité relative nulle.

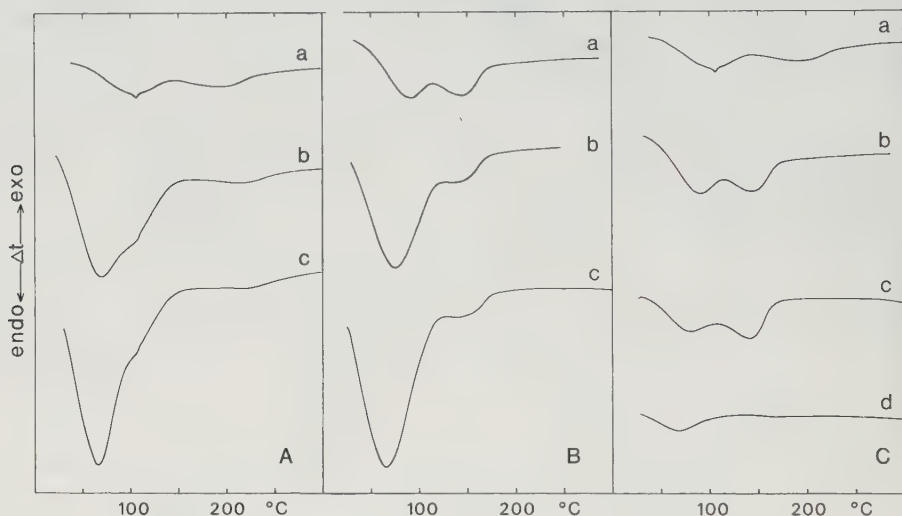


FIG. 29. — Courbes d'analyse thermique différentielle de l'hectorite

A : Hectorite-Mg. Les courbes *a*, *b* et *c* correspondent respectivement à l'argile conditionnée dans une humidité relative de 0 puis 20 et 50 p. 100.

B : Hectorite-Ca. Les courbes *a*, *b* et *c* correspondent respectivement à l'argile conditionnée dans une humidité relative de 0 puis 20 et 50 p. 100.

C : Courbes d'analyse thermique différentielle de l'hectorite conditionnée dans une humidité relative de 0 p. 100. Les courbes *a*, *b*, *c* et *d* correspondent respectivement à l'hectorite-Mg, Ca, Li et Na.

Cette expérience montre que le départ de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Mg se fait en trois étapes distinctes, respectivement à 65, 100 et 200°C. Il en est de même pour l'hectorite-Ca ; l'étape intermédiaire étant bien mise en évidence sur la courbe correspondant à 0 p. 100 d'humidité relative. Dans ce cas, cependant, les températures de départ à 65, 90 et 140°C sont un peu plus rapprochées. Si on compare maintenant les courbes obtenues avec l'hectorite-Mg, Ca, Li et Na placée dans une atmosphère à 0 p. 100 d'humidité relative, on voit que l'hectorite-Li a le même comportement que l'hectorite-Mg et Ca, mais que l'hectorite-Na ne présente qu'un seul départ à 65°C.

L'identité des courbes d'A.T.D., obtenues avec l'hectorite et la montmorillonite saturée par les cations alcalins et alcalinoterreux, permet d'étendre les résultats obtenus dans le cas de la montmorillonite-K, Cs, Sr et Ba à l'hectorite saturée par les mêmes cations. On attribue, comme HENDRICKS *et al.* (1940), les pics endothermiques haute

température, observés dans le cas de l'hectorite saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} , à l'eau de solvation des cations échangeables. Pour ces échantillons, il y a d'abord élimination de l'eau dite de remplissage, puis de l'eau de solvation des cations. Par contre, pour les échantillons saturés par Na^+ , K^+ ou Cs^+ qui ne donnent pas de pic endothermique haute température, aucune distinction n'apparaît entre ces deux ensembles de molécules d'eau qui s'éliminent simultanément.

Conclusion.

Qu'il s'agisse des isothermes de désorption d'eau, des mesures des espacements d_{001} apparents ou des courbes d'A.T.D., l'ensemble des échantillons étudiés forme deux groupes suivant la nature des cations échangeables.

On distingue l'hectorite saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} , et par Na^+ , K^+ et Cs^+ . A o p. 100 d'humidité relative (tabl. 7), les échantillons saturés par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} contiennent de l'eau de solvation des cations échangeables. Par contre, les échantillons saturés par Na^+ , K^+ ou Cs^+ ne contiennent que de l'eau piégée entre les feuillets. Cette eau correspond à la fraction de l'eau adsorbée qui reste emprisonnée dans les espaces interlamellaires au moment de la fermeture des feuillets.

Cette distinction est essentielle, elle permet, comme le font FARMER et RUSSEL (1971), d'aborder certains stades de l'hydratation de l'hectorite saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} ou Ba^{++} en termes de tri ou de monohydrate.

Ces arrangements constituent des états particuliers pour l'eau. L'étude, abordée dans le paragraphe suivant, de l'évolution du spectre infrarouge de l'eau et l'application de la technique de deutération partielle doivent permettre d'en vérifier l'existence et d'en étudier les structures.

2. — IDENTIFICATION ET ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES ÉTATS DE L'EAU AU COURS DE LA DÉSHYDRATATION DU MINÉRAL

L'hectorite a été choisie comme modèle de smectite pour l'étude par spectroscopie infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles. Il s'agit en effet d'un minéral trioctaédrique à substitutions octaédriques où la moitié des groupes OH de constitution du minéral sont remplacés par des atomes de fluor. Ces deux raisons (caractère trioctaédrique et présence de fluor) font que la bande de vibration de valence des groupes OH du réseau ne gêne pas l'examen des bandes de vibration de valence de l'eau adsorbée sur l'argile.

L'utilisation de films orientés a permis l'étude du dichroïsme des bandes d'absorption.

Le spectre infrarouge de l'eau adsorbée sur l'hectorite se distingue nettement du spectre de l'eau liquide par la présence d'une bande supplémentaire résolue à $3\,630\text{ cm}^{-1}$.

Afin de mieux saisir les particularités du spectre de l'eau adsorbée sur l'hectorite en fonction des interactions eau-cation compensateur-réseau du minéral, l'étude systématique de l'hectorite saturée par Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} a été entreprise. Seuls les spectres les plus caractéristiques sont présentés ici.

A. — Évolution du spectre d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée sur l'hectorite en fonction de la teneur en eau du minéral

I. A la température du spectrographe.

L'expérience a été réalisée à l'aide du montage représenté par la figure 4 de l'annexe. Ce dispositif permet la prise de poids de l'échantillon au cours même de l'enregistrement, et l'orientation du film dans le faisceau.

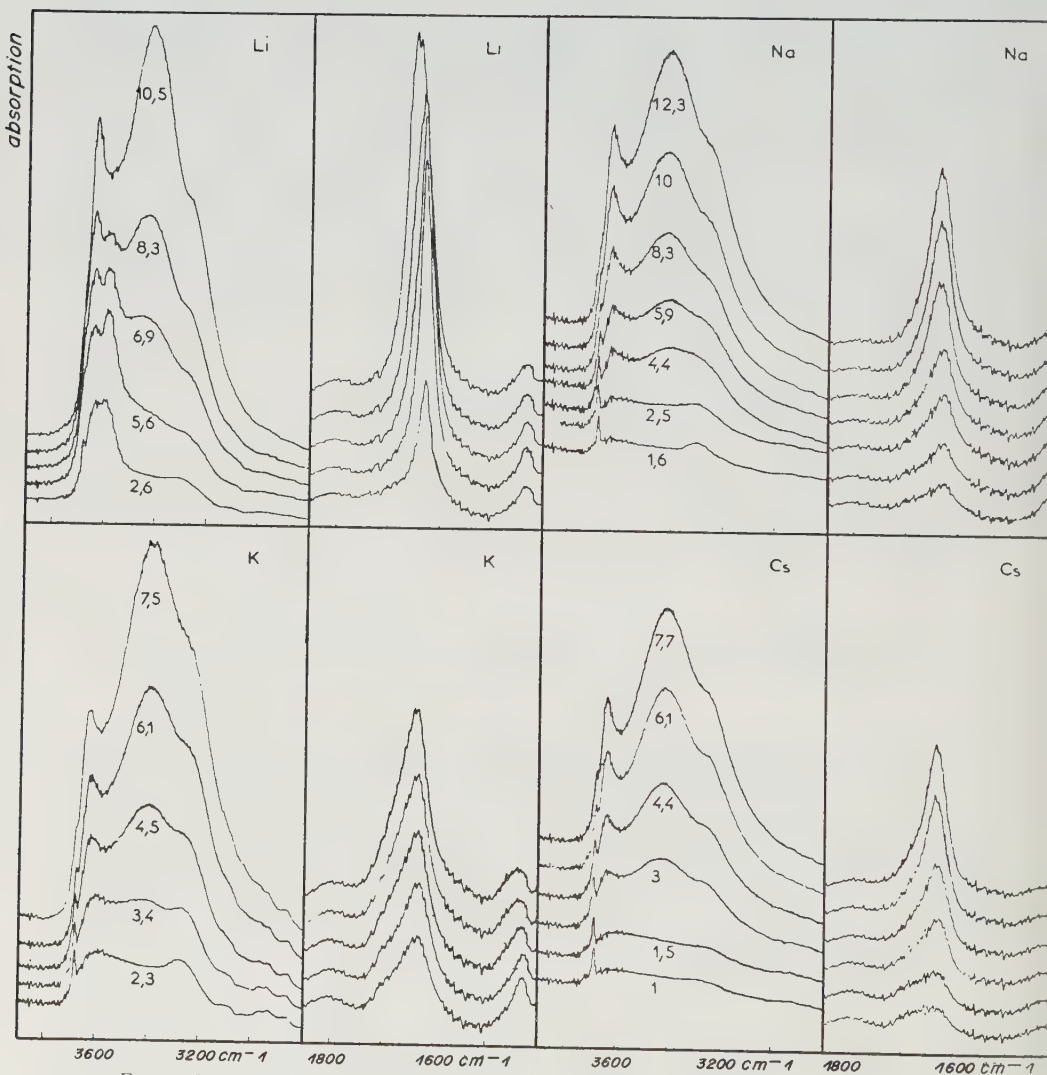


FIG. 30 A. — Spectres de vibration de valence et de déformation angulaire de l'eau adsorbée sur l'hectorite saturée par Li^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+

Les spectres de vibration de déformation angulaire sont placés dans le même ordre que les spectres de vibration de valence. Les chiffres placés sous chacun des maximums d'absorption à 3400 cm^{-1} indiquent la teneur en eau de l'échantillon. Le spectre le plus déshydraté correspond, pour tous les échantillons, à un chauffage à 200°C pendant 20 minutes sous un vide dynamique de 10^{-2} mm de Hg . Le spectre qui correspond à une teneur en eau immédiatement supérieure a été obtenu lorsque les échantillons sont placés sous un vide dynamique de 10^{-2} mm de Hg à la température du spectrographe.

La figure 30 (A et B) réunit l'ensemble des enregistrements obtenus pour différentes teneurs en eau de l'hectorite saturée par les huit cations étudiés.

Les échantillons hydratés dont la teneur en eau est supérieure à 10 p. 100 ont le même spectre et leur profil est indépendant de la nature du cation compensateur. On observe une bande de vibration de déformation angulaire de l'eau à $1\,640\text{ cm}^{-1}$

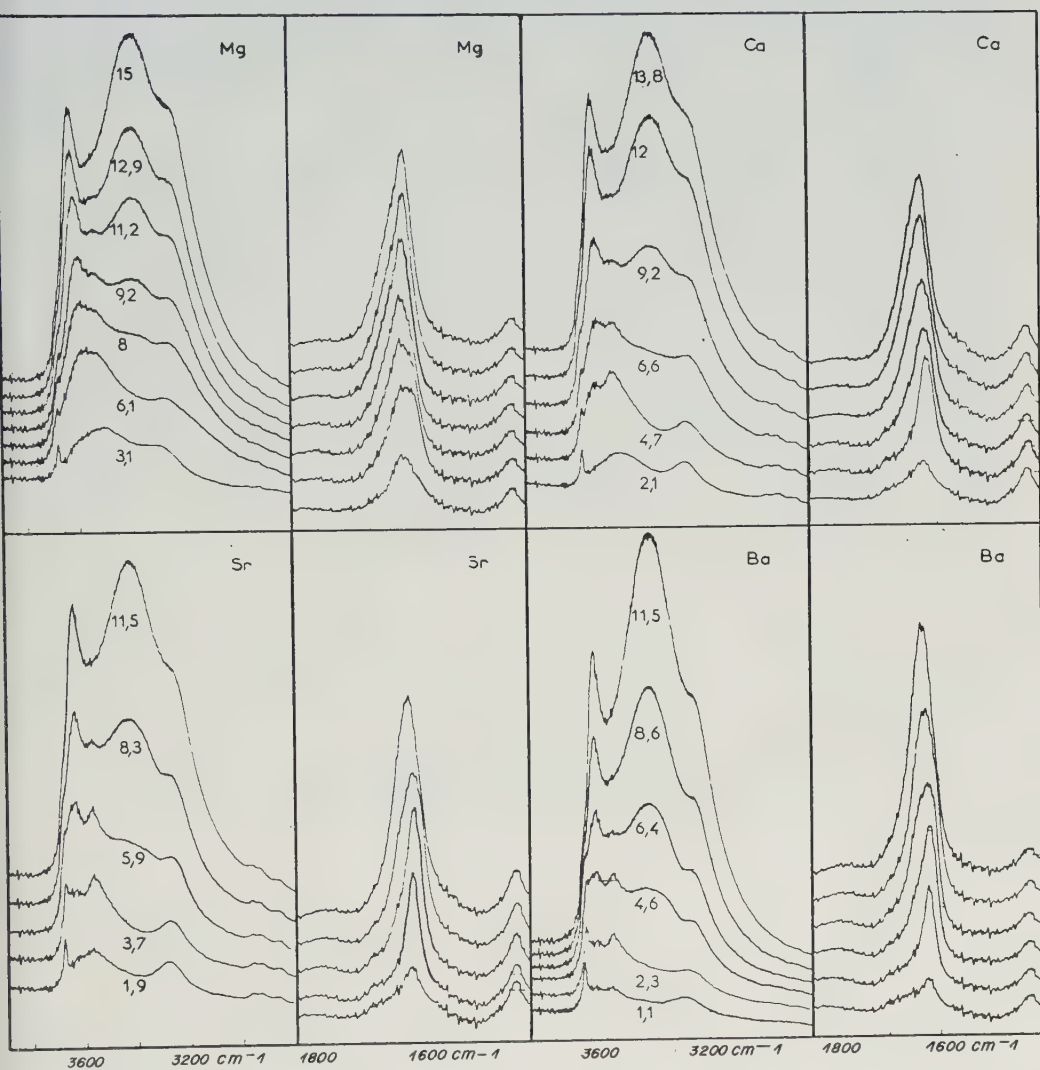


FIG. 30 B. — Spectres de vibration de valence et de déformation angulaire de l'eau adsorbée sur l'hectorite saturée par Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++}

Les spectres de vibration de déformation angulaire sont placés dans le même ordre que les spectres de vibration de valence. Les chiffres placés sous chacun des maximums d'absorption à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ indiquent la teneur en eau de l'échantillon. Le spectre le plus déshydraté correspond pour tous les échantillons à un chauffage à 200°C pendant 20 minutes sous un vide dynamique de 10^{-2} mm de Hg. Le spectre qui correspond à une teneur en eau immédiatement supérieure a été obtenu lorsque les échantillons sont placés sous un vide dynamique de 10^{-2} mm de Hg à la température du spectrographe.

et 3 maximums résolus à $3\,280$ - $3\,420$ et $3\,630$ cm^{-1} , dans la région des vibrations de valence. La bande à $3\,630$ cm est dichroïque.

L'évolution des spectres au cours de la déshydratation montre qu'il y a toujours une diminution préférentielle de l'absorption à basse fréquence ($3\,280$ - $3\,420$ cm^{-1}) par rapport à l'absorption à haute fréquence ($3\,630$ cm^{-1}). Cette diminution sélective de l'absorption permet la résolution de deux bandes à haute fréquence ($3\,540$ - $3\,580$ et $3\,630$ - $3\,640$ cm^{-1}) lorsque l'argile est saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} . Ces bandes ne sont résolues que dans un domaine d'hydratation dont les limites changent avec la nature du cation compensateur. Parallèlement, on observe, dans le cas de l'hectorite saturée par ces mêmes cations, la résolution d'une bande de vibration de déformation angulaire à $1\,620$ - $1\,630$ cm^{-1} .

Aux teneurs en eau correspondant à la mise sous vide de l'argile, chaque échantillon présente un spectre caractéristique. En particulier, l'hectorite saturée par Li^+ ou Ba^{++} donne un doublet à $3\,575$ - $3\,580$ et $3\,640$ cm^{-1} alors que l'hectorite saturée par Ca^{++} donne une bande à $3\,560$ cm^{-1} et un épaulement à $3\,620$ cm^{-1} .

L'évolution de la bande de déformation angulaire de l'eau, en particulier, dans le cas de l'hectorite-Li, en fonction de la teneur en eau du minéral, indique qu'il y a d'abord diminution de l'absorption située vers $1\,640$ cm^{-1} et seulement ensuite, diminution de l'absorption située à $1\,625$ - $1\,630$ cm^{-1} . La diminution sélective de l'absorption et le changement de fréquence du maximum apparent de la bande de déformation angulaire montrent que le spectre est formé d'au moins deux bandes qui marquent la présence de deux types de molécules d'eau sur la surface de l'argile.

La différence entre les spectres de l'eau adsorbée sur l'hectorite saturée par les différents cations, quand les échantillons sont déshydratés par mise sous vide ou chauffage sous vide à 200°C , indique que cette eau est coordonnée aux cations (RUSSEL et FARMER, 1964).

A teneur en eau égale (par exemple 8 p. 100), l'hectorite saturée par chacun des cations étudiés, donne un spectre d'allure distincte. Ceci résulte d'une répartition différente de l'eau à la surface du minéral suivant la nature du cation compensateur. Nous le précisons dans la discussion générale.

La bande à $3\,630$ cm^{-1} des systèmes hydratés et la bande haute fréquence du doublet ($3\,630$ cm^{-1}) sont dichroïques. Ce dichroïsme traduit un arrangement particulier des molécules d'eau à la surface de l'argile.

2. A — 125°C .

Cette expérience s'est révélée particulièrement intéressante dans les cas où l'hectorite est saturée par Na^+ , K^+ ou Cs^+ . On ne présente, par conséquent, que les résultats obtenus avec ces trois échantillons.

L'abaissement de température qui entraîne un déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibration de valence de l'eau d'autant plus important que les hydroxyles des molécules d'eau sont engagés dans des liaisons hydrogène fortes, permet une meilleure résolution de la partie haute fréquence du spectre (chap. I, B, 2). Le film d'argile destiné à l'expérience est préalablement suspendu au dispositif représenté par la figure 4 de l'annexe, pour déterminer la variation de l'intensité intégrée de la bande de déformation angulaire de l'eau, en fonction de la teneur en eau de l'hectorite. La courbe obtenue sert de courbe d'étalonnage pour déterminer la teneur en eau de l'échantillon avant qu'il soit refroidi.

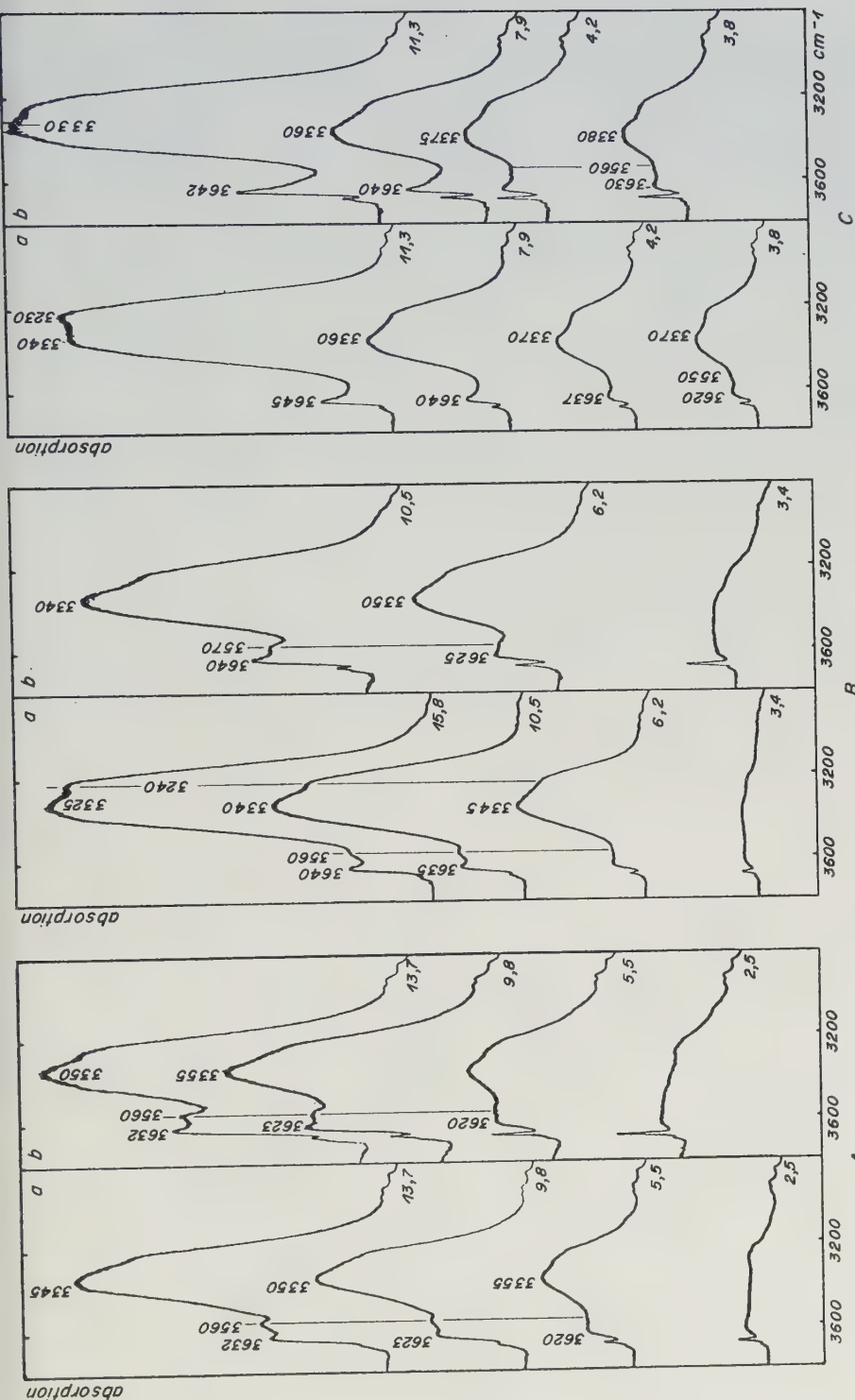


Fig. 31. — Spectres à 1250°C de l'eau adsorbée sur l'hectorite saturée par Na^+ (A), K^+ (B), Cs^+ (C)

a et b représentent les enregistrements obtenus pour $\alpha = 0$ et 45° .
Les chiffres portés sur chaque courbe indiquent les teneurs en eau

La figure 31 représente les enregistrements obtenus avec l'hectorite saturée par Na^+ , K^+ ou Cs^+ et pour des orientations de 0 et 45° du film dans le faisceau.

Le déplacement de la bande à $3\,420\text{ cm}^{-1}$ vers $3\,340\text{ cm}^{-1}$ permet la résolution d'une bande située vers $3\,560\text{ cm}^{-1}$. Dans le cas de l'hectorite-Cs, cette bande n'est résolue qu'aux teneurs en eau les plus faibles (4 p. 100). Les spectres obtenus pour $\alpha = 0$ et 45° montrent que les bandes à $3\,560$ et $3\,630\text{--}3\,640\text{ cm}^{-1}$ sont dichroïques.

L'abaissement de température permet de retrouver des caractéristiques spectrales communes à l'ensemble des échantillons étudiés, en particulier, une bande dichroïque vers $3\,560\text{ cm}^{-1}$.

3. Définition des états de l'eau adsorbée sur l'hectorite en fonction de la teneur en eau du minéral.

L'étude de l'évolution du spectre infrarouge de l'eau adsorbée sur l'hectorite en fonction de la teneur en eau du minéral montre qu'il existe plusieurs états pour l'eau. Chacun de ces états est caractérisé par son spectre infrarouge. Le tableau 8

TABLEAU 8

Tableau récapitulatif des états de l'eau dans l'hectorite

Etat de l'eau	Humidité relative (%)	Fréquences de vibration des molécules d'eau en cm^{-1}			
		Nature des cations compensateurs	Déformation	Valence	
I	< 50	Mg^{++}	1 635	3 390	3 635
		Ca^{++}	1 635	3 410	3 637
		Sr^{++}	1 635	3 420	3 637
		Ba^{++}	1 635	3 420	3 630
		Li^+	1 635	3 420	3 630
		Na^+	1 635	3 420	3 630
		K^+	1 635	3 400	3 630
		Cs^+	1 635	3 410	3 640
II	0	Mg^{++}	1 630	3 570	
		Ca^{++}	1 625	3 560	3 620
		Sr^{++}	1 622	3 570	3 640
		Ba^{++}	1 622	3 575	3 640
		Li^+	1 630	3 580	3 640
		Na^+	—	—	
		K^+	—	—	
		Cs^+	—	—	

précise les conditions de déshydratation correspondant à chacun de ces états. On indique pour chacun d'eux les caractéristiques spectroscopiques des molécules d'eau. Il n'existe qu'un seul état pour l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na, K ou Cs.

L'état I est caractérisé par les bandes à $3\,400$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$, et l'état II par une absorption haute fréquence vers $3\,540\text{--}3\,640\text{ cm}^{-1}$. Pour certains échantillons (hectorite-Li et Ba), on obtient un doublet ; pour d'autres, on observe seulement un maximum apparent avec un épaulement. C'est ainsi que dans le cas de l'hectorite-Ca, on observe un maximum à $3\,560\text{ cm}^{-1}$ et un épaulement à $3\,620\text{ cm}^{-1}$. L'absence de bandes haute fréquence dans le cas de l'hectorite-Na, K ou Cs indique que l'état II n'existe pas pour les molécules d'eau adsorbées sur ces échantillons.

Le comportement spectroscopique des échantillons d'hectorite s'accorde avec les résultats des isothermes d'adsorption d'eau, des courbes d'ouverture et des courbes d'A.T.D. On retrouve le classement des échantillons en deux catégories suivant la nature du cation compensateur. On distingue les échantillons d'hectorite saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} et ceux saturés par Na^+ , K^+ et Cs^+ .

B. — Évolution du spectre d'absorption infrarouge du réseau de l'hectorite en fonction de la teneur en eau du minéral

L'élimination de l'eau adsorbée sur l'hectorite entraîne un déplacement de la bande de vibration de valence des hydroxyles de constitution du minéral de $3\,690\text{ cm}^{-1}$ vers $3\,680\text{ cm}^{-1}$ (fig. 43) et, parallèlement un déplacement de la bande de vibration de déformation de 645 vers 655 cm^{-1} (fig. 32). Il apparaît aussi de profondes modifi-

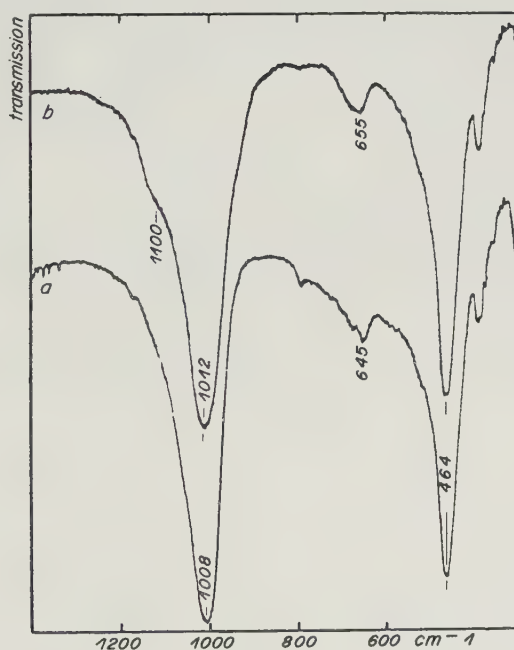


FIG. 32. — Spectre infrarouge de l'hectorite

a : séchée à l'air

b : déshydratée par mise sous vide

cations au niveau de la bande des vibrations des groupes Si—O (fig. 32). On note, en particulier, l'apparition sur le système déshydraté par mise sous vide, d'un épaulement vers $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ et le déplacement du maximum apparent de $1\ 008$ à $1\ 012\text{ cm}^{-1}$. Ces modifications spectroscopiques sont, sans doute, à relier à des modifications du paramètre b identiques à celles observées par Low *et al.* (1971) au cours de l'hydratation de la montmorillonite.

C. — *Étude de la structure et de l'arrangement des molécules d'eau adsorbées sur l'hectorite*

Les expériences présentées dans ce paragraphe ont été conduites afin de déterminer des éléments de la structure de l'eau présente dans le minéral, dans les états successifs où elle se trouve au cours de la déshydratation de l'argile. Elles consistent en la deutération progressive des échantillons maintenus à une teneur en eau constante.

Nous ne présentons que les résultats relatifs à l'hectorite-Na, Li et Ca. L'hectorite-Na est représentative des argiles K et Cs et l'hectorite-Ca des argiles Mg, Sr et Ba. L'hectorite-Li, qui constitue un cas intéressant, se rattache au groupe des argiles saturées par des cations bivalents. Les expériences de deutération progressive ont été faites à deux niveaux d'hydratation différents, correspondant aux deux états de l'eau définis précédemment. Certains enregistrements ont été obtenus à la température du spectrographe ($+ 35^{\circ}\text{C}$) et d'autres à $- 125^{\circ}\text{C}$.

α) Hectorite-Na.

Les expériences précédentes montrent que l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na est dans le même état quelle que soit la teneur en eau du minéral. Il suffit par conséquent de faire l'étude à une teneur en eau déterminée en vérifiant ensuite que les résultats obtenus restent valables quelle que soit la teneur en eau.

1. *Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na contenant 17 p. 100 d'eau. État I.*

Cette teneur en eau correspond à la fin du premier palier de la courbe d'ouverture (fig. 28 A). Le contrôle de la teneur en eau est fait par pesée directe de l'échantillon grâce au dispositif représenté par la figure 4 de l'annexe.

La figure 33 représente les spectres correspondant à la deutération progressive de l'hectorite-Na hydratée.

L'examen des bandes de vibration de déformation angulaire des molécules H_2O et de D_2O découplées (spectres *d* et *c* de la fig. 33) n'apportent pas d'indication sur le nombre de types de molécules d'eau. Par contre l'examen des spectres OH ou OD de HOD (spectres *e* et *b* de la fig. 33) montre clairement l'existence de deux types de groupes OH. Les uns qui absorbent à $3\ 450$ et $2\ 540\text{ cm}^{-1}$ sont engagés dans des liaisons hydrogène ; les autres qui absorbent à $3\ 620$ et $2\ 660\text{ cm}^{-1}$ contractent des liaisons hydrogène faibles ou nulles. Le dichroïsme de cette bande indique que les groupes OH correspondants sont voisins de la normale au plan (*a*, *b*) du feuillet de l'argile.

Lorsque le taux de substitution de H par D augmente, une bande nouvelle à $2\ 685$ - $2\ 690\text{ cm}^{-1}$ se développe. Dans les mêmes conditions la bande à $2\ 540\text{ cm}^{-1}$ glisse vers $2\ 515\text{ cm}^{-1}$. Parallèlement, dans la région OH, lorsque le taux de substitution de H par D diminue, les bandes à $3\ 450$ et $3\ 620\text{ cm}^{-1}$ se déplacent respectivement vers $3\ 415$ et $3\ 635\text{ cm}^{-1}$.



FIG. 33 A. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e) de l'hectorite-Na contenant 17 p. 100 d'eau. $\alpha = 0^\circ$



FIG. 33 B. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e)
de l'hectorite-Na contenant 17 p. 100 d'eau. $\alpha = 45^\circ$

Enfin le spectre des vibrations de déformation angulaire de HOD est formé d'une bande dont le maximum est à $1\,432\text{ cm}^{-1}$. Il est difficile de préciser si la dissymétrie de cette bande est due au fond ou à la présence de plusieurs bandes de déformation angulaire de HOD.

FARMER et RUSSELL (1971) trouvent les mêmes spectres de vibration de valence des groupes OD de HOD et des molécules de D_2O pour l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na. Ces auteurs expliquent les décalages de fréquence entre les spectres OD de HOD et D_2O sur la base d'un couplage intramoléculaire entre les deux hydroxyles des molécules d'eau qui ont la symétrie C_s , en raison de la formation d'une liaison hydrogène forte par l'intermédiaire d'un de leurs groupes OH, l'autre ne contractant qu'une liaison hydrogène faible ou nulle. Cette interprétation est étayée par la mise en évidence du développement de la bande à $2\,685\text{--}2\,690\text{ cm}^{-1}$.

Cependant le fait de n'observer qu'une seule bande de vibration de déformation angulaire de HOD met cette interprétation en défaut car la théorie en prévoit deux dans le cas de molécules ayant la symétrie C_s . Par ailleurs, la relation établie précédemment (fig. 24) indique que ces bandes doivent être distantes de 25 cm^{-1} environ, ce qui devrait permettre leur résolution.

Les enregistrements obtenus à basse température des spectres OH de HOD (fig. 34) révèlent la présence de deux bandes à $3\,540$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ qui sont les homo-

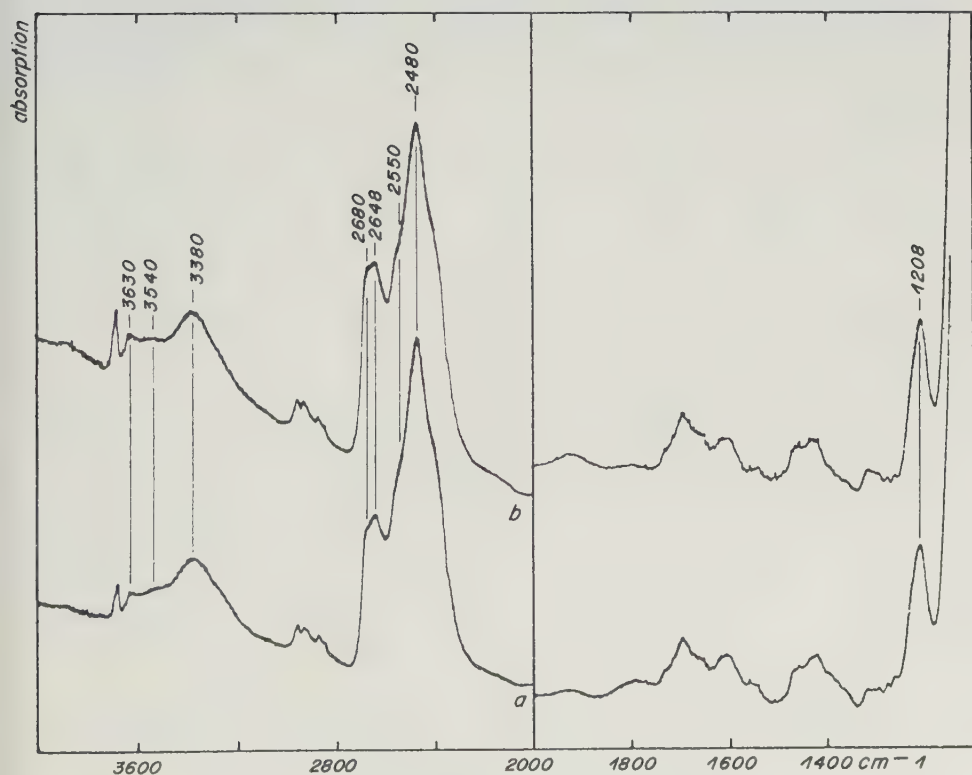


FIG. 34. — Spectre OH de HOD à -125°C de l'hectorite-Na conditionnée dans une humidité relative voisine de 50 p. 100

a et b correspondent à $\alpha = 0$ et $\alpha = 30^\circ$

logues de celles à $3\,560$ et $3\,632\text{ cm}^{-1}$ observées sur les systèmes non deutérés (fig. 31). L'existence du même doublet haute fréquence sur le spectre de H_2O et de OH de HOD montre que les bandes à $3\,560$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ correspondent à des groupes OH de molécules d'eau de symétrie C_s qui ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène.

L'existence d'une bande de vibration de déformation angulaire à une fréquence voisine de $1\,640\text{ cm}^{-1}$ indique, en outre, la présence de molécules d'eau qui ont leurs deux hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène. Nous verrons dans la discussion générale que ce type de molécules d'eau existe toujours sur les surfaces externes de l'argile quelque soit la teneur en eau du minéral. Ces molécules d'eau qui ont la symétrie C_{2v} donnent une seule bande de vibration de déformation angulaire de HOD. C'est cette bande, dont la fréquence est voisine de $1\,430\text{ cm}^{-1}$, qui empêche la résolution des deux bandes de déformation angulaire de HOD des molécules d'eau de symétrie C_s .

Il existe, par conséquent, sur la surface de l'hectorite-Na hydratée, deux types de molécules d'eau. Les unes, qui ont la symétrie C_s par suite de la formation d'une liaison hydrogène par l'intermédiaire d'un seul hydroxyle, donnent deux bandes d'absorption vers $3\,415$ et $3\,635\text{ cm}^{-1}$. Les autres, qui ont la symétrie C_{2v} , parce que leurs deux hydroxyles sont engagés dans des liaisons hydrogène, absorbent dans la région $3\,415\text{ cm}^{-1}$.

L'apparition de deux bandes à $3\,540$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres de H_2O et de OH de HOD obtenus à basse température montre qu'il existe deux types de molécules d'eau de symétrie C_s . Une partie d'entre elles contracte une liaison hydrogène forte par l'intermédiaire d'un de leurs hydroxyles, l'autre contractant une liaison hydrogène moins forte.

Comme FARMER et RUSSELL (1971) l'ont indiqué, les groupes OH qui ne contractent pas de liaison hydrogène sont dichroïques et ont, par conséquent, leur moment de vibration voisin de la normale au plan (*a*, *b*) du feuillet.

2. Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na : évolution du spectre OD de HOD en fonction de la teneur en eau de l'argile.

L'expérience a été conduite à la température du spectrographe et à -125°C . Les enregistrements sont présentés sur la figure 35.

Quand la teneur en eau augmente, les bandes des spectres OD de HOD, obtenus à la température du spectrographe, changent peu. La bande à $2\,550\text{ cm}^{-1}$, qui correspond aux groupes OH inclus dans des liaisons hydrogène, se déplace vers $2\,520\text{ cm}^{-1}$, et son intensité par rapport à la bande à $2\,660\text{ cm}^{-1}$ augmente. La bande à $2\,660\text{ cm}^{-1}$ ne varie pratiquement pas. A base température, la bande correspondant aux groupes OH liés reste à $2\,490\text{ cm}^{-1}$ tant que la teneur en eau de l'argile ne dépasse pas 12 p. 100. Seule son intensité croît quand la teneur en eau augmente. Le déplacement de cette bande vers les basses fréquences permet la résolution d'une bande à $2\,605\text{ cm}^{-1}$ lorsque la teneur en eau de l'argile est comprise entre 9 et 12 p. 100. La bande à plus haute fréquence se déplace continûment de $2\,650\text{ cm}^{-1}$ à $2\,680\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre OD de HOD qui correspond à une teneur en eau de l'argile de 12 p. 100 (fig. 35) est l'homologue du spectre OH de HOD de la figure 34, obtenu avec de l'hectorite-Na contenant 12 p. 100 d'eau. Le rapport de deutération calculé à partir des fréquences OH et OD de HOD est de 1,36. Les bandes à $2\,605$ et $2\,670\text{ cm}^{-1}$ sont dichroïques comme leurs homologues à $3\,540$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$. La présence de ces deux

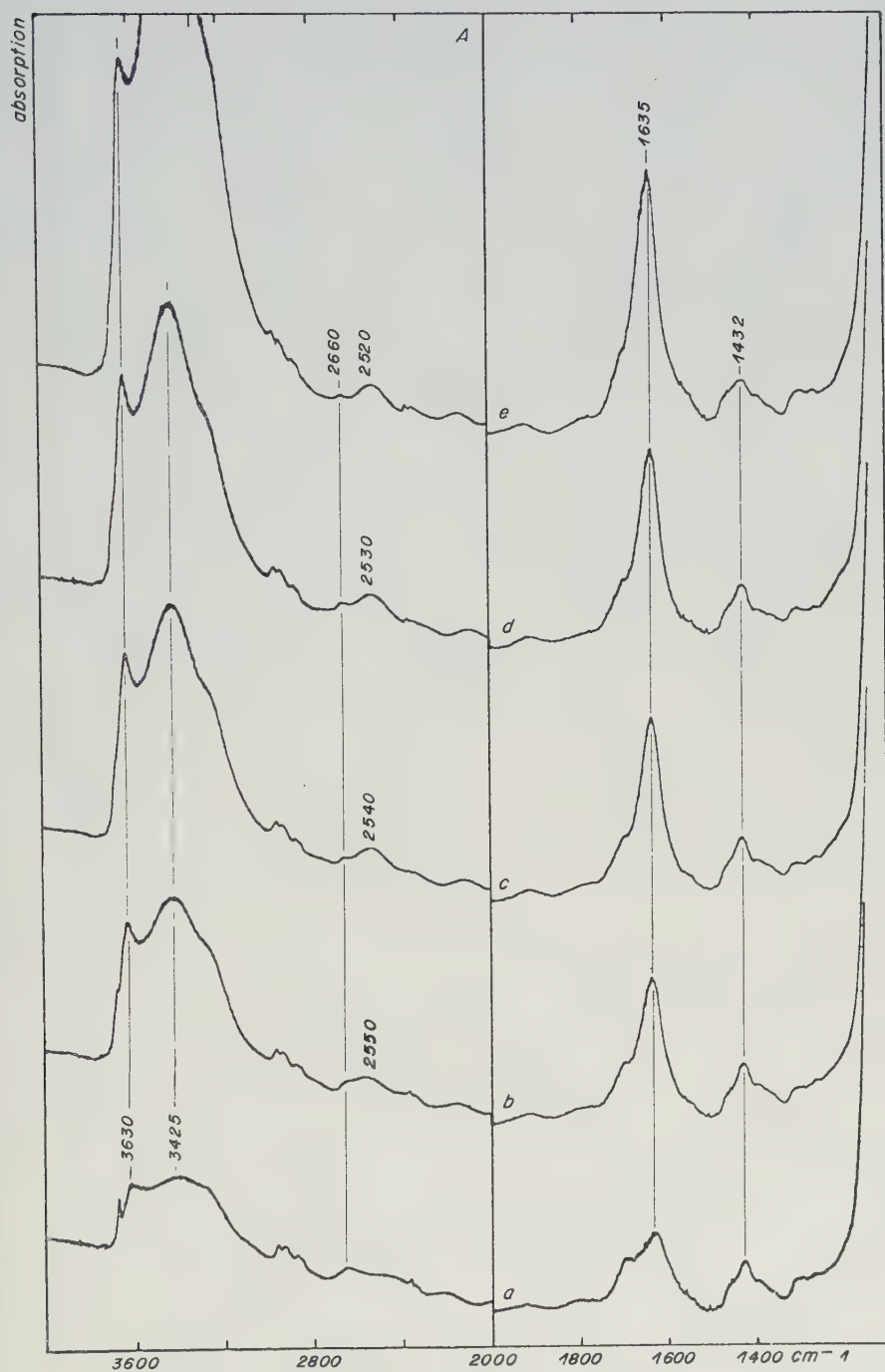


FIG. 35 A. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* correspondent respectivement à 6-9-11-12 et 18 p. 100 d'eau. $\alpha \rightarrow 0^\circ$



FIG. 35 B. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* correspondent respectivement à 6-9-11-12 et 18 p. 100 d'eau. $\alpha = 30^\circ$

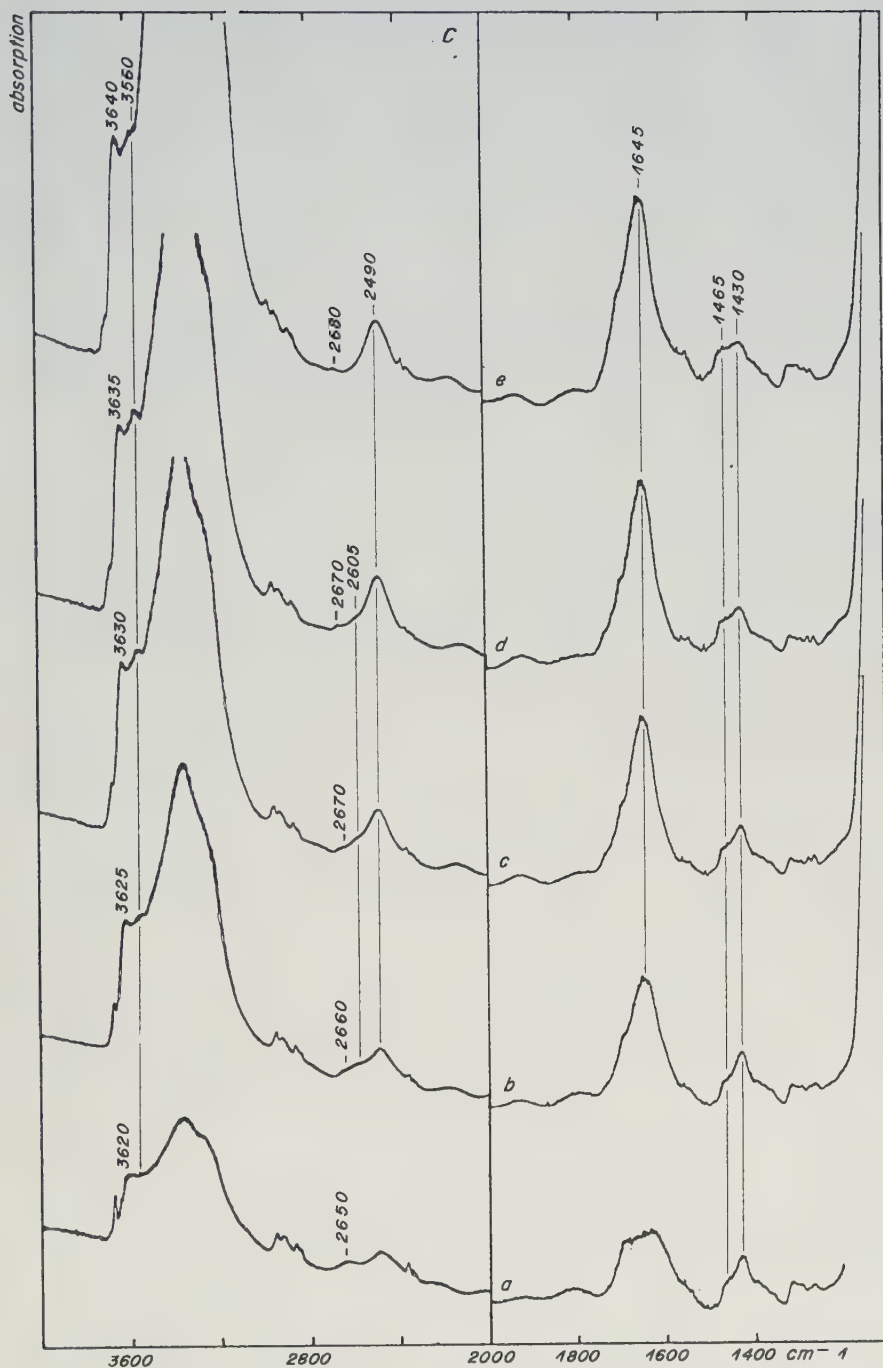


FIG. 35 C. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* obtenus à — 125°C correspondent respectivement à 6.9-11-12 et 18 p. 100 d'eau. $\alpha = 0^\circ$



FIG. 35 D. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* obtenus à — 125°C correspondent respectivement à 6.9-11-12 et 18 p. 100 d'eau. $\alpha = 30^\circ$

bandes haute fréquence sur les systèmes OH et OD de HOD ou H₂O confirme l'existence de deux types de molécules d'eau qui ont la symétrie C_s.

La disparition de la bande à 2 605 cm⁻¹, quand la teneur en eau atteint 18 p. 100, résulte d'un changement dans l'arrangement des molécules d'eau. Il n'y a plus dans ces conditions d'hydratation qu'un seul type de molécules d'eau de symétrie C_s.

Le déplacement de la bande basse fréquence, lorsque la teneur en eau augmente, de 2 550 à 2 520 cm⁻¹ sur les spectres OD de HOD obtenus à la température du spectrographe, indique l'apparition de groupes OH inclus dans des liaisons hydrogène de plus en plus fortes.

3. Conclusion de l'étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na.

Le modèle proposé par FARMER et RUSSELL (1971) dans le cas de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Na rend compte de l'existence de molécules d'eau de symétrie C_s.

On a en effet :



Ce modèle permet, de plus, l'individualisation des deux types de molécules d'eau de symétrie C_s : celles qui appartiennent à la première sphère d'hydratation du cation et celles qui en sont éloignées.

L'effet polarisant du cation entraîne, le renforcement de la liaison hydrogène O—H_b O et par conséquent un abaissement de fréquence des bandes de vibration de valence correspondantes (ZUNDEL, 1969). Par ailleurs l'abaissement de fréquence de l'hydroxyle qui est inclus dans une liaison hydrogène s'accompagne d'un abaissement de la fréquence de l'hydroxyle qui ne contracte pas de liaison hydrogène (SAUMAGNE, 1970 ; BELLAMY *et al.*, 1971).

Les enregistrements obtenus à — 125°C s'interprètent alors de la manière suivante :

— la bande à 3 540 cm⁻¹ et son homologue à 2 605 cm⁻¹ sont dues aux groupes OH_a des molécules d'eau de symétrie C_s qui appartiennent à la première sphère d'hydratation ;

— la bande à 3 630 cm⁻¹ et son homologue à 2 670 cm⁻¹ étant dues aux groupes OH_a des molécules d'eau de symétrie C_s qui n'appartiennent pas à la première sphère d'hydratation.

Les groupes OH_b, engagés dans des liaisons hydrogène absorbent vers 3 400 cm⁻¹ (2 500 cm⁻¹ dans la région OD). La direction des groupes OH_a est voisine de la normale au plan (a, b) du feuillet.

3) Hectorite-Li.

1. Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li contenant 16 p. 100 d'eau. État I.

Cette teneur en eau correspond à la fin du premier palier des courbes d'ouverture (fig. 28 A). Le contrôle de la teneur en eau est fait par pesée directe de l'échantillon grâce au dispositif représenté par la figure 4 de l'annexe.

La figure 36 représente les spectres correspondant à la deutération progressive de l'hectorite-Li hydratée.

Les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec l'hectorite-Na. Il y a en particulier deux bandes OH ou OD de HOD (spectres c et b de la figure 36)

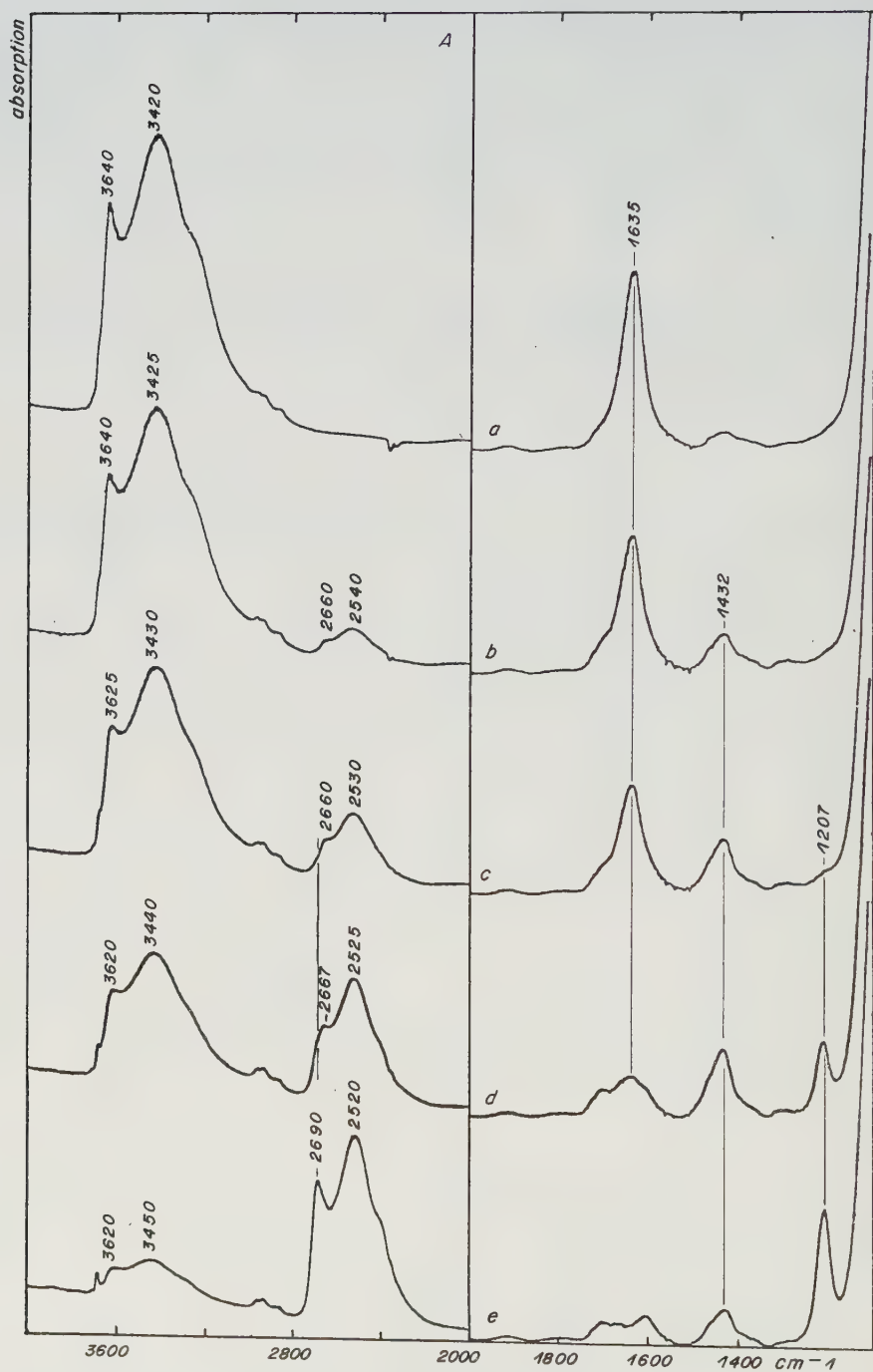


FIG. 36 A. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e) de l'hectorite-Li contenant 16 p. 100 d'eau. $\alpha = 0^\circ$

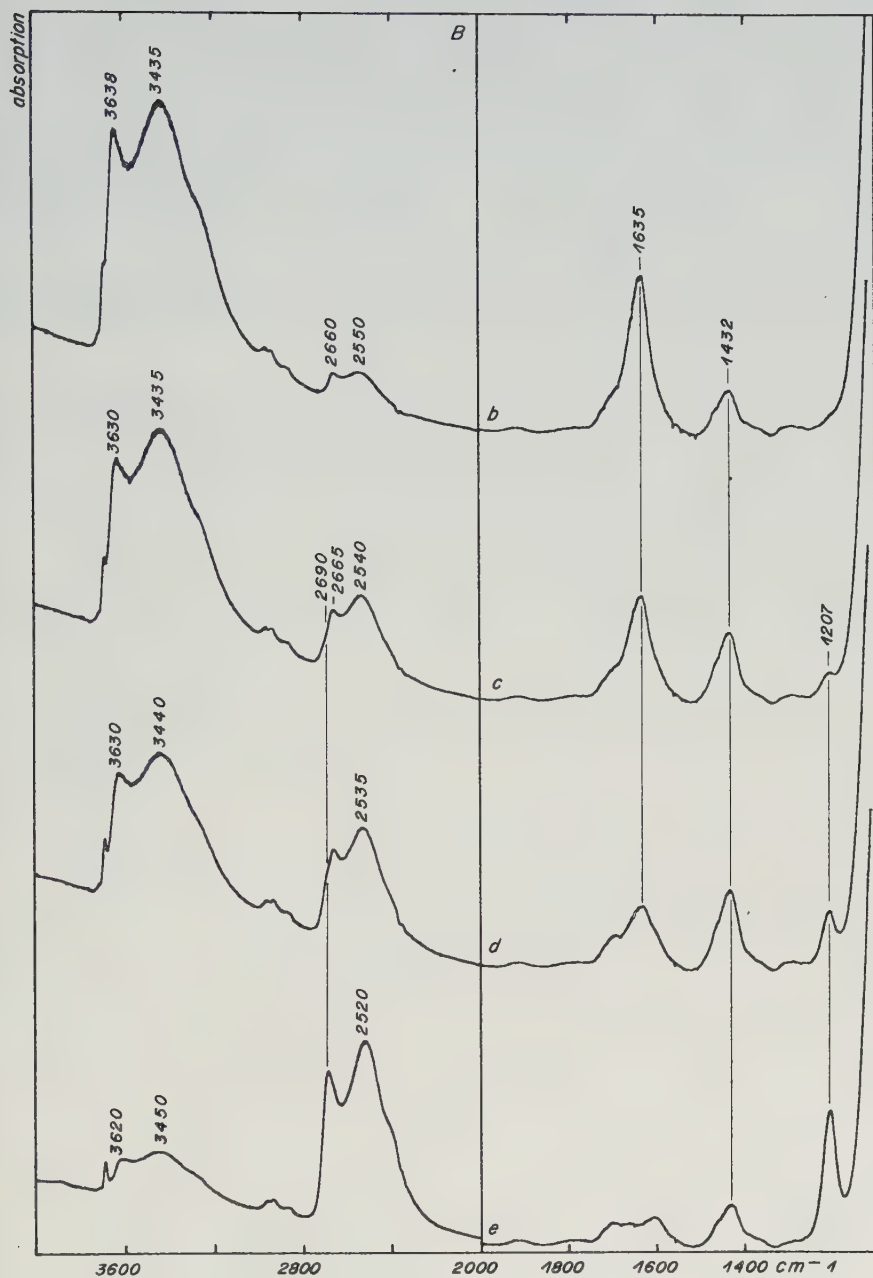


FIG. 36 B. — Deutération progressive (spectres b, c, d et e) de l'hectorite-Li contenant 16 p. 100 d'eau. $\alpha = 45^\circ$

qui correspondent à deux types de groupes OH. Les uns qui absorbent à 3 450 et 2 540 cm^{-1} sont engagés dans des liaisons hydrogène, les autres qui absorbent à 3 620 et 2 660 cm^{-1} contractent des liaisons hydrogène faibles ou nulles. La bande à 3 620-2 660 cm^{-1} est dichroïque ce qui implique que les groupes OH correspondants soient voisins de la normale au plan (*a*, *b*) du feuillet de l'argile.

De même que pour l'hectorite-Na, lorsque le taux de substitution de H par D augmente, une bande nouvelle à 2 690 cm^{-1} se développe. Dans les mêmes conditions, la bande à 2 540 cm^{-1} glisse vers 2 520 cm^{-1} . On note parallèlement dans la région OH, lorsque le taux de substitution de H par D diminue, le déplacement des bandes à 3 450 et 3 620 cm^{-1} , respectivement vers 3 420 et 3 640 cm^{-1} .

La très grande analogie de comportement entre l'hectorite-Li et l'hectorite-Na contenant environ 16 p. 100 d'eau résulte probablement d'arrangements identiques pour les molécules d'eau adsorbées.

2. Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li contenant 5 p. 100 d'eau. État II.

Cette teneur en eau est obtenue en plaçant l'échantillon sous un vide de 10^{-2} mm de Hg. Elle correspond à une valeur de d_{001} de 12 Å. Les résultats de spectroscopie infrarouge montrent qu'il s'agit d'eau de solvation des cations Li^+ .

La figure 37 représente les enregistrements correspondant à la deutération progressive de l'hectorite-Li contenant 5 p. 100 d'eau.

Les spectres de vibration de déformation angulaire des molécules de H_2O et de D_2O découplées sont formés d'une seule bande, respectivement à 1 630 et 1 202 cm^{-1} (spectres *d* et *c* de la fig. 37).

Les spectres OH et OD de HOD (spectres *e* et *b* de la fig. 37) sont formés d'une seule bande, respectivement à 3 610 et 2 660 cm^{-1} . Le spectre de vibration de déformation angulaire est formé d'une seule bande à 1 432 cm^{-1} . L'application du tableau 2 au cas de l'hectorite-Li contenant 5 p. 100 d'eau montre que les molécules d'eau sont identiques et qu'elles ont la symétrie C_{2v} .

Le rétablissement des couplages intramoléculaires par augmentation du taux de substitution de H par D fait apparaître deux épaulements de part et d'autre de la bande de vibration de valence de OD de HOD qui donnent les bandes à 2 620 et 2 705 cm^{-1} sur les systèmes complètement deutérés. Cette évolution est caractéristique de molécules C_{2v} (BELLAMY *et al.*, 1971). Les bandes à 3 580 et 3 640 cm^{-1} correspondent aux vibrations fondamentales de la molécule d'eau. Les résultats obtenus pour l'eau mélangée à des solvants organiques (GREINACHER *et al.*, 1955 ; SAUMAGNE et JOSIEN, 1958 ; SAUMAGNE, 1970 ; BELLAMY *et al.*, 1971) ou associée à des sels (FIFER et SCHIFFER, 1971) montrent que la bande à plus haute fréquence (3 640 cm^{-1}) doit être attribuée aux vibrations antisymétriques des molécules d'eau adsorbées.

La valeur de la fréquence de vibration de valence des groupes OH de HOD (3 610 cm^{-1}) indique qu'il s'agit de molécules d'eau qui ne contractent pas de liaisons hydrogène. Nous reprendrons ce dernier point dans la discussion générale.

Les enregistrements effectués pour des orientations de 0 et 45° du film dans le faisceau montrent que la bande à 3 640 cm^{-1} et son homologue à 2 705 cm^{-1} sont dichroïques, de même que les bandes de vibration de valence de OH et OD de HOD.

Le dichroïsme de la vibration antisymétrique de l'eau implique que le moment de vibration correspondant soit dressé sur le plan (*a*, *b*) du feuillet. L'application de la formule développée au chapitre I-B pour le calcul de l'angle du moment de vibration

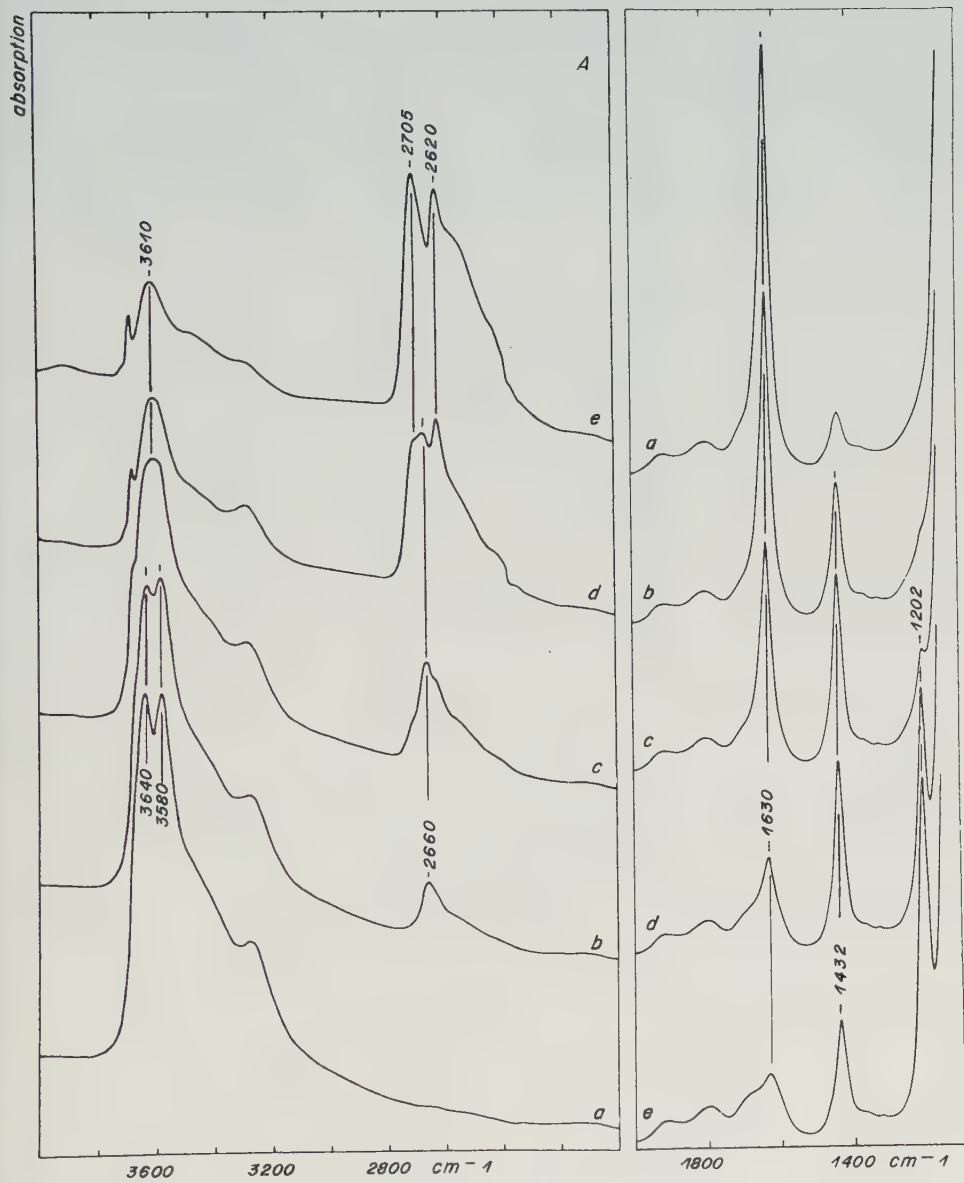


FIG. 37 A. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e) de l'hectorite-Li déshydratée par mise sous vide. $\alpha = 0^\circ$

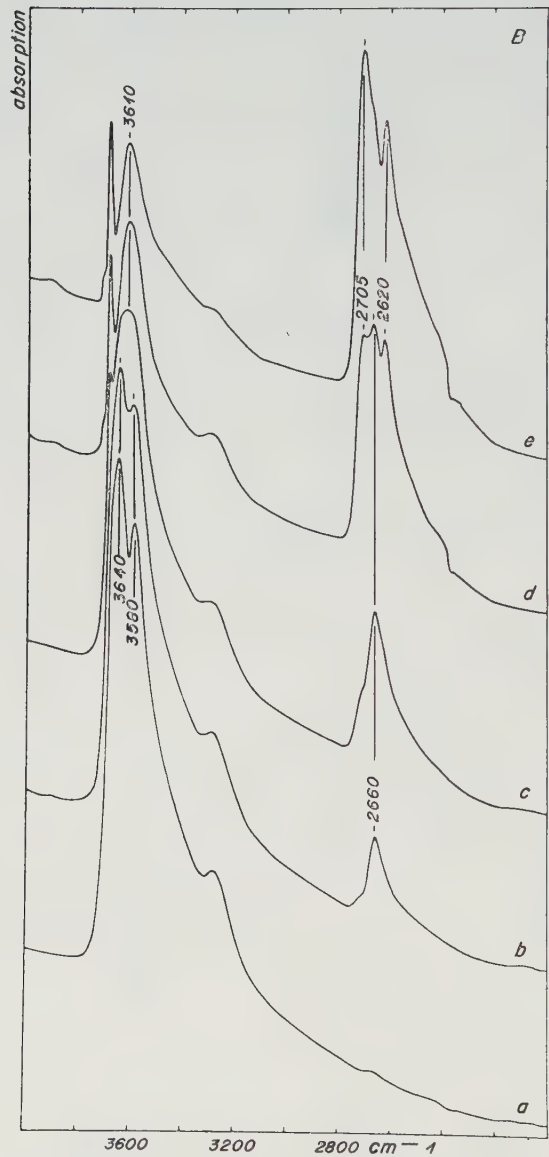


FIG. 37 B. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d et e) de l'hectorite-Li déshydratée par mise sous vide. $\alpha = 45^\circ$

des groupes OH de HOD et des groupes OH de constitution du minéral avec le plan (a, b) du feuillet, donne respectivement 65° et 68°. Dans le cas des groupes OH de constitution du minéral, nous aurions dû trouver une valeur voisine de 90°. L'écart est dû au fait que les plaquettes d'argile qui constituent le film ne sont pas rigoureusement parallèles au plan du support. Ceci est bien mis en évidence par l'examen au microscope électronique d'une coupe de dépôt orienté d'hectorite (TCHOU-BAR *et al.*, 1973). Ce calcul montre que les groupes OH de HOD ont la même orientation que les groupes OH de constitution du minéral. Ils sont par conséquent voisins de la normale au plan (a, b) du feuillet. FARMER et RUSSELL (1971) trouvent la même orientation pour les groupes OH de HOD dans l'hectorite-Na et Mg.

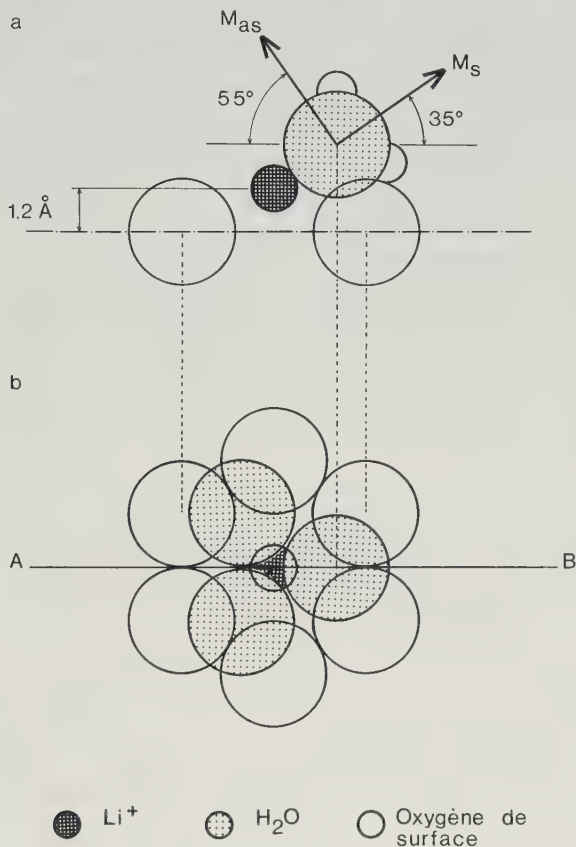


FIG. 38. — Orientation de la molécule d'eau par rapport au cation Li^+ et aux atomes d'oxygène de la surface

a : vue de côté : coupe suivant AB
b : vue de dessus.

La figure 38 représente le modèle que nous proposons pour l'arrangement des molécules d'eau de solvation des cations Li^+ sur l'hectorite contenant 5 p. 100 d'eau. Nous admettons que le cation est sur l'axe de la cavité hexagonale et que la direction cation-eau est confondue avec l'axe de symétrie de la molécule d'eau qui, dans ces

conditions, a ses deux orbitales libres dirigées vers le cation. Les moments de vibration symétrique et antisymétrique font respectivement 35° et 55° avec le plan (a , b) du feuillet. Cette différence est suffisante pour expliquer le caractère dichroïque plus marqué de la bande de vibration de valence antisymétrique par rapport à la bande de vibration de valence symétrique (Chap. I-B). Cette configuration rend compte de l'existence de groupes OH perpendiculaires au plan (a , b) du feuillet.

La valeur de l'espacement d_{001} qui est de $12 \text{ \AA}$, ainsi que le nombre moyen de molécules d'eau qui solvatent les cations, lequel est voisin de 3, suggèrent la formation de trihydrates. Les trois molécules d'eau du trihydrate occupent trois des sommets d'une pyramide dont le quatrième est occupé par le cation Li^+ . Cet arrangement amène le cation Li^+ à la cote de $1,2 \text{ \AA}$ prise par rapport au plan des atomes d'oxygène de surface ⁽¹⁾.

Le schéma que nous proposons pour l'orientation de la molécule d'eau par rapport au cation compensateur et par rapport au feuillet est voisin de celui déterminé théoriquement par CALVET (1973).

3. *Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li : évolution du spectre OD de HOD en fonction de la teneur en eau de l'argile.*

L'expérience a été conduite à la température du spectrographe et à -125°C . Les enregistrements sont présentés sur la figure 39.

À la température du spectrographe, lorsque l'argile contient 6 p. 100 d'eau, on obtient le doublet à $3\,580\text{--}3\,630 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de l'eau de solvation des cations Li^+ . Le spectre OD de HOD est alors formé d'une bande à $2\,660 \text{ cm}^{-1}$. Ces bandes restent aux mêmes fréquences lorsque l'échantillon est refroidi à -125°C . C'est une conséquence du fait que les groupes OH correspondants ne contractent pas de liaison hydrogène.

Au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, une bande basse fréquence se développe dont la fréquence passe de $2\,550$ à $2\,530 \text{ cm}^{-1}$ pour les enregistrements obtenus à la température du spectrographe, et de $2\,520$ à $2\,465 \text{ cm}^{-1}$ pour ceux obtenus à -125°C . On note de même un léger déplacement de la bande haute fréquence qui passe, sur les spectres obtenus à -125°C , de $2\,650$ à $2\,680 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le domaine des vibrations de valence OH, le doublet haute fréquence disparaît sur le spectre de l'hectorite-Li obtenu à -125°C et contenant 9 p. 100 d'eau. C'est seulement lorsque l'échantillon contient 13 p. 100 d'eau qu'apparaît une nouvelle bande haute fréquence à $3\,520 \text{ cm}^{-1}$. La disparition du doublet à $3\,580\text{--}3\,630 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre de l'argile contenant 9 p. 100 d'eau, implique la perturbation des molécules d'eau de solvation des cations Li^+ , par les nouvelles molécules d'eau adsorbées.

On retrouve une évolution du spectre de H_2O et de OD de HOD à basse température (fig. 39), pour des teneurs en eau supérieures à celles où on détecte le doublet à $3\,580\text{--}3\,630 \text{ cm}^{-1}$, identique à celle que nous avons obtenue avec l'hectorite-Na. Le déplacement de la bande de $3\,540$ observée sur l'hectorite-Na, à $3\,520 \text{ cm}^{-1}$, sur le spectre de vibration de valence de H_2O de l'hectorite-Li, explique que son homologue sur le spectre OD de HOD, ne soit pas résolue.

⁽¹⁾ Nous signalons que les résultats de la deutération progressive, obtenus dans le cas de la montmorillonite-Li déshydratée par mise sous vide, sont identiques à ceux que nous venons de décrire pour l'hectorite-Li. En outre, PEZERAT et MÉRING (1967) trouvent, à partir de mesures de diffraction des RX, que la cote du cation Na^+ de la montmorillonite à l'état monocouche est de $0,95 \text{ \AA}$.

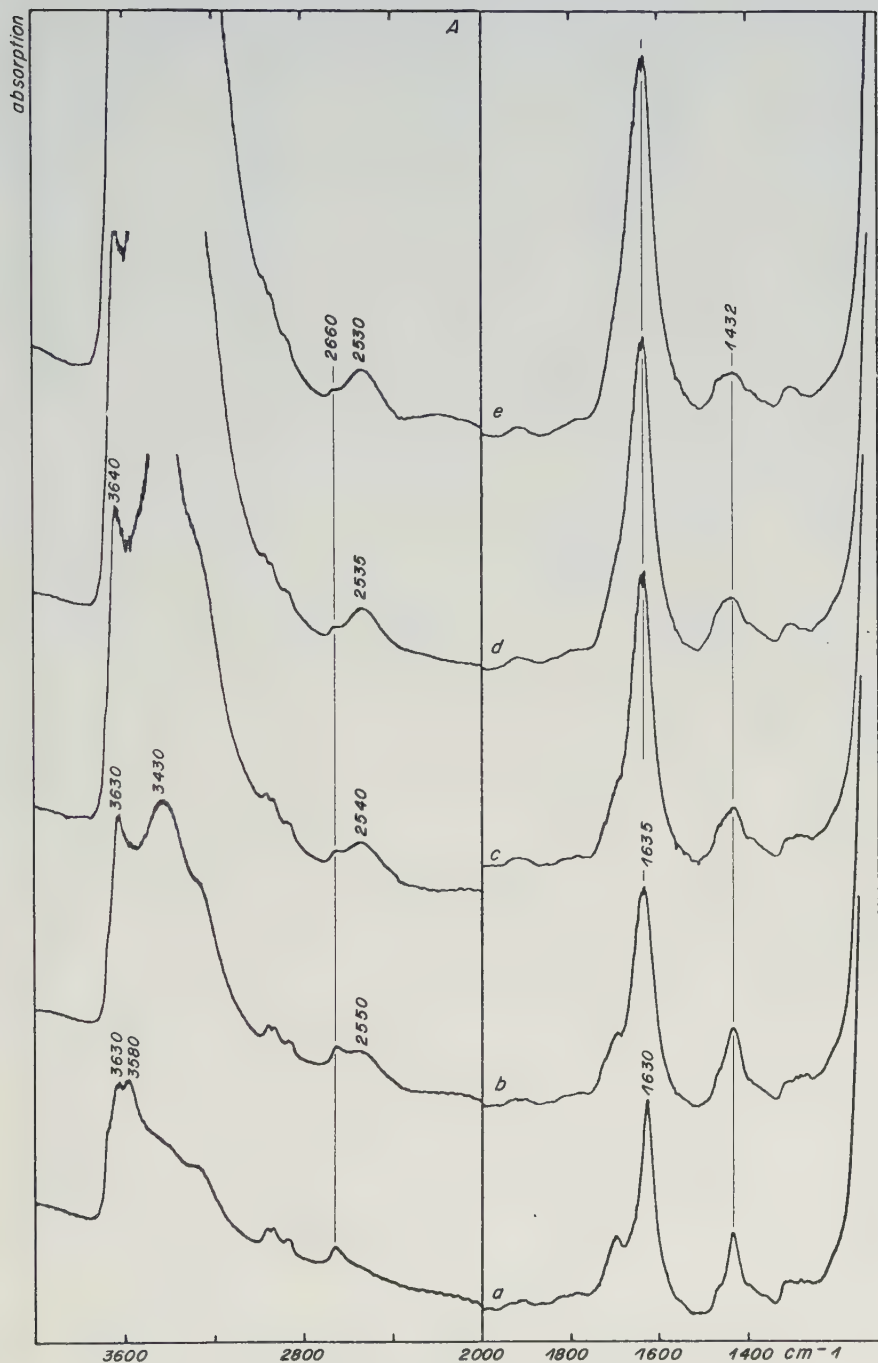


FIG. 39 A. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres a, b, c, d et e correspondent respectivement à 6-9-13-16 et 20 p. 100 d'eau. $\alpha = 0^\circ$



FIG. 39 B. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e* correspondent respectivement à 6-9-13-16 et 20 p. 100 d'eau. $\alpha = 30^\circ$

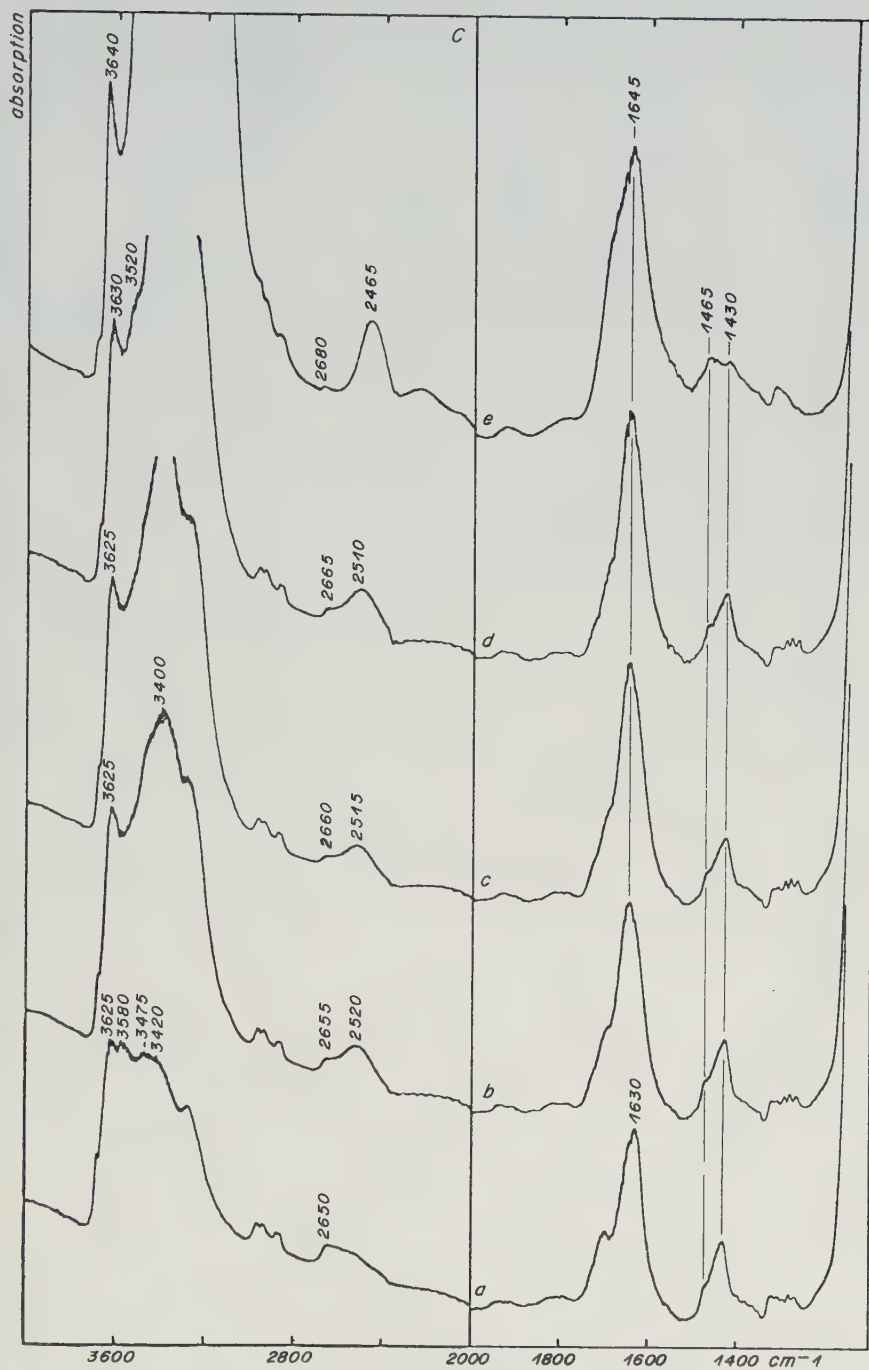


FIG. 39 C. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li pour différentes teneurs en eau du minéral

Les spectres a, b, c, d et e, obtenus à -125°C , correspondent respectivement à 6-9-13-16 et 20 p. 100 d'eau. $\alpha = 0^{\circ}$

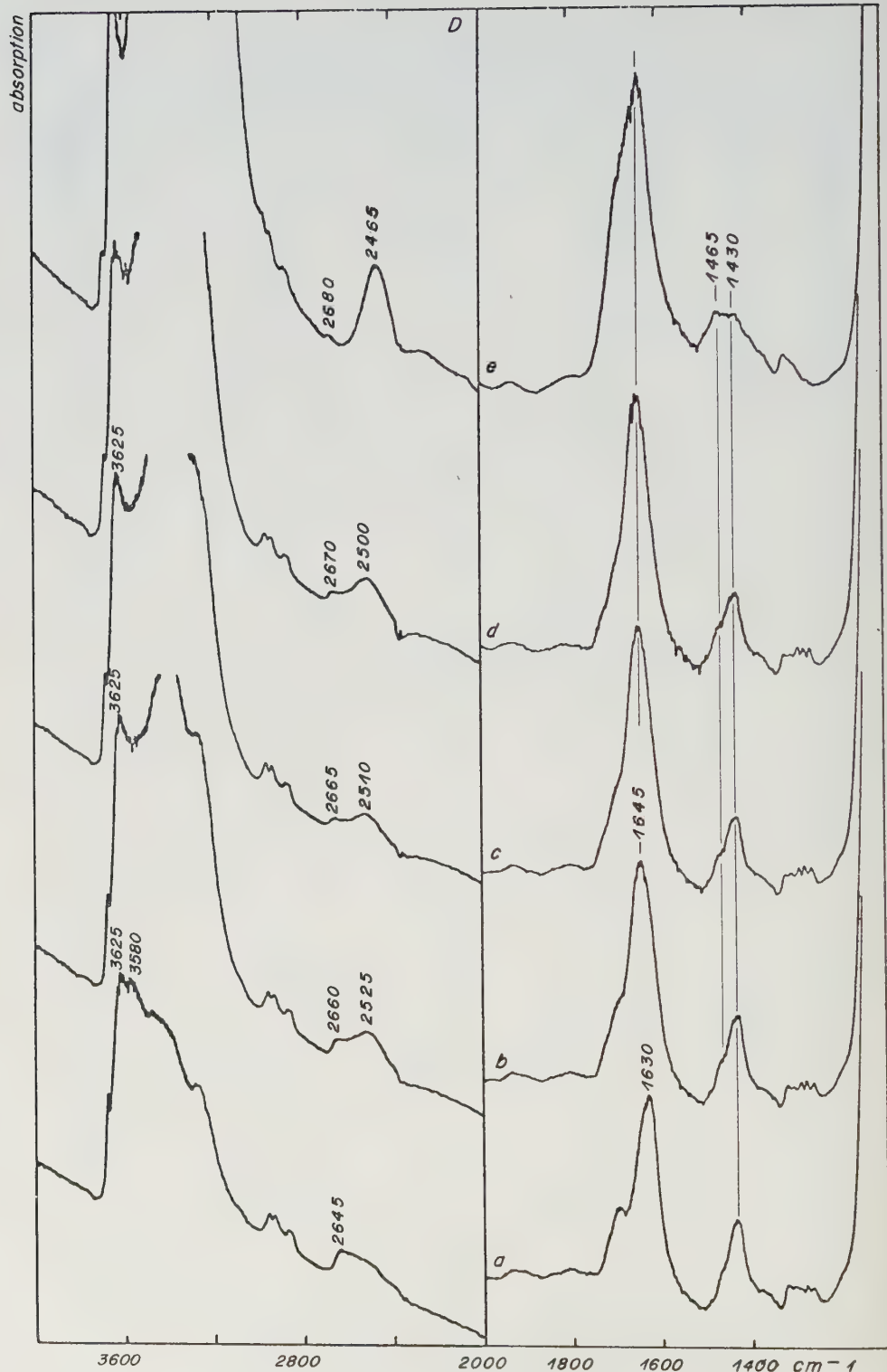
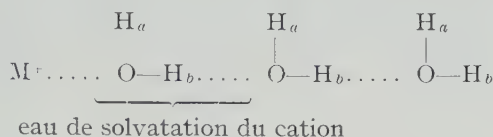


FIG. 39 D. — Deutération partielle de l'eau adsorbée sur Phectorite-Li pour différentes teneurs en eau du minéral
 Les spectres *a*, *b*, *c*, *d* et *e*, obtenus à -125°C , correspondent respectivement à 6-9-13-16 et 20 p. 100 d'eau. $\alpha = 30^{\circ}$

4. Conclusion de l'étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li.

L'interprétation du spectre d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Li repose sur le même schéma que celui invoqué pour l'hectorite-Na.



Lorsque l'argile contient 5 p. 100 d'eau, la plus grande partie des molécules d'eau adsorbées sont des molécules d'eau de solvation des cations. Il y a formation de trihydrates. Chaque molécule d'eau a alors la symétrie C_{2v} . Quand la teneur en eau augmente, il apparaît une deuxième sphère d'hydratation des cations. Les molécules d'eau qui appartiennent à la première sphère de solvation des cations perdent alors leur symétrie C_{2v} et acquièrent la symétrie C_s . Le deutéroxyde engagé dans une liaison hydrogène participe à l'absorption qui se développe à $2\,550\text{ cm}^{-1}$, tandis que le deutéroxyde non engagé dans une liaison hydrogène donne une bande d'absorption à une fréquence supérieure à $2\,660\text{ cm}^{-1}$. A ce stade, on retrouve des caractéristiques spectrales voisines de celles observées sur l'hectorite-Na. On note, en particulier, l'apparition de deux bandes à $3\,520$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre de l'hectorite-Li contenant 16 p. 100 d'eau (spectre *d* de la fig. 39 C).

Pour la teneur en eau la plus forte qui ait été étudiée (20 p. 100), il ne reste plus que deux bandes à $2\,465$ et $2\,680\text{ cm}^{-1}$. La disparition de la bande à $3\,520\text{ cm}^{-1}$ et de l'absorption entre $2\,465$ et $2\,680\text{ cm}^{-1}$ résulte d'un changement dans l'arrangement des molécules d'eau où il n'apparaît plus qu'une seule catégorie de molécules d'eau de symétrie C_s . L'effet polarisant du cation ne se fait pratiquement plus sentir (ZÜNDEL, 1969) et l'arrangement des molécules d'eau ne dépend plus que des propriétés intrinsèques de l'eau.

Le dichroïsme de la bande due aux groupes OH_a non engagés dans des liaisons hydrogène, indique que le moment de vibration de ces groupes OH est voisin de la normale au plan (*a*, *b*) du feuillet.

γ) Hectorite-Ca.

1. Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Ca contenant 5 p. 100 d'eau. État II.

Cette teneur en eau est obtenue par mise sous vide de l'échantillon. Elle correspond à une valeur de d_{001} de $12,8\text{ Å}$. L'allure du spectre d'absorption infrarouge (fig. 40) montre qu'il s'agit de molécules d'eau de solvation des cations.

La figure 40 représente les enregistrements correspondant à la deutération progressive de l'hectorite-Ca contenant 5 p. 100 d'eau. Cet échantillon contient des ions NH_4^+ qui sont à l'origine des bandes à $1\,430$ - $1\,460$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$ (spectre *a* de la fig. 40 A). Leur existence a été confirmée par analyse chimique.

Le spectre des vibrations de déformation angulaire des molécules de H_2O et D_2O découplées (spectre *d* et *c* de la fig. 40) est formé d'une bande dissymétrique dont le maximum est légèrement décalé par rapport à celui qu'on observe pour les bandes H_2O ou D_2O des systèmes non ou complètement deutérés. Les spectres OH et OD (de HOI) (spectres *b* et *f* de la fig. 40) sont aussi formés d'une bande dissymé-



FIG. 40 A. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d, e et f) de l'hectorite-Ca déshydratée par mise sous vide. $\alpha = 0^\circ$

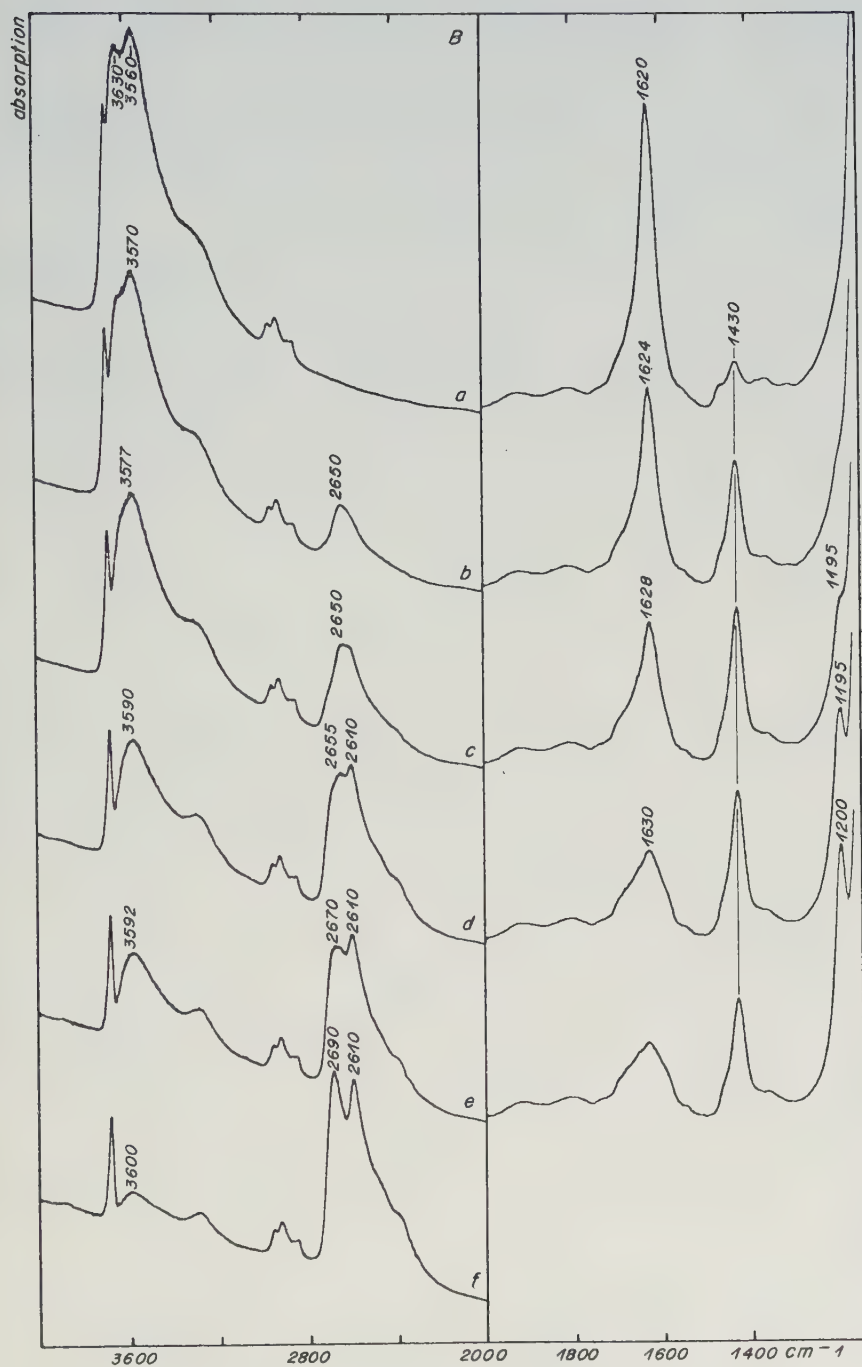


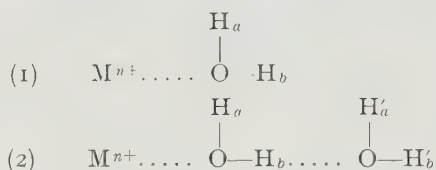
FIG. 40 B. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d, e et f) de l'hectorite-Ca déshydratée par mise sous vide. $\alpha = 45^\circ$

trique dont les maximums apparents sont respectivement à 2 650 et 3 600 cm^{-1} . Le spectre de vibration de déformation angulaire de HOD est formé d'une bande à 1 430 cm^{-1} .

L'application du tableau 2 aux systèmes découplés décrits précédemment donne $n = 1$ et $n + m = 1$. Ceci montre que la plus grande partie des molécules d'eau présentes sur l'hectorite-Ca contenant 5 p. 100 d'eau, a la symétrie C_{2v} . Les fréquences de vibration de valence des groupes OH ou OD de HOD indiquent que ces molécules d'eau ne contractent pas de liaison hydrogène.

Ce résultat est en accord avec l'évolution du spectre lorsque le taux de substitution de H par D augmente (BELLAMY *et al.*, 1971). Il apparaît en effet, de part et d'autre de la bande à 2 650 cm^{-1} deux bandes à 2 610 et 2 690 cm^{-1} . Mais cette interprétation ne permet pas de rendre compte de l'absorption à 2 500 cm^{-1} . Il faut pour cela admettre l'existence d'une autre catégorie de molécules d'eau qui contractent des liaisons hydrogènes et dont la fréquence de vibration de déformation angulaire est voisine de 1 620 cm^{-1} . Il ne peut s'agir que de molécules d'eau ayant la symétrie C_s .

Cette interprétation implique l'existence simultanée des deux configurations suivantes :



L'existence de ces molécules d'eau de symétrie C_s explique la présence d'une bande de vibration de déformation angulaire du côté haute fréquence de la bande à 1 620 cm^{-1} , et l'apparition d'une bande de vibration de valence à 2 500 cm^{-1} correspondant aux groupes O—D_b (O—H_b) des molécules d'eau de symétrie C_s qui contractent des liaisons hydrogènes. Les groupes O—D_a (O—H_a) de ces molécules d'eau qui ne contractent pas de liaison hydrogène absorbent vers 2 610 cm^{-1} . Cette interprétation permet de rendre compte du dichroïsme observé à la fois sur les bandes à 2 610 et 2 690 cm^{-1} et leurs homologues à 3 560 et 3 620 cm^{-1} . Les molécules qui ont la symétrie C_{2v} donnent deux bandes à 2 610 et 2 690 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques de la molécule d'eau. L'absence de dichroïsme au niveau de la bande de déformation angulaire de H₂O exclut la possibilité que le dichroïsme de la bande à 2 610 cm^{-1} soit dû aux vibrations de valence symétrique des molécules d'eau de symétrie C_{2v} . Le dichroïsme de la bande à 2 610 cm^{-1} est dû aux groupes O—D_a (O—H_a) des molécules d'eau de symétrie C_s qui ne contractent pas de liaison hydrogène. Ces hydroxyles ont leur moment de vibration voisin de la normale au plan (a, b) du feuillet.

Le moment de vibration antisymétrique des molécules d'eau de symétrie C_{2v} étant dichroïque, on retrouve un résultat identique à celui décrit pour l'hectorite-Li contenant 5 p. 100 d'eau. Il implique la même orientation des molécules d'eau par rapport au réseau de l'argile (fig. 38). L'existence de molécules d'eau de symétrie C_s suppose la présence d'une deuxième sphère d'hydratation des cations Ca⁺⁺. Les molécules d'eau de symétrie C_s appartiennent à la première sphère d'hydratation

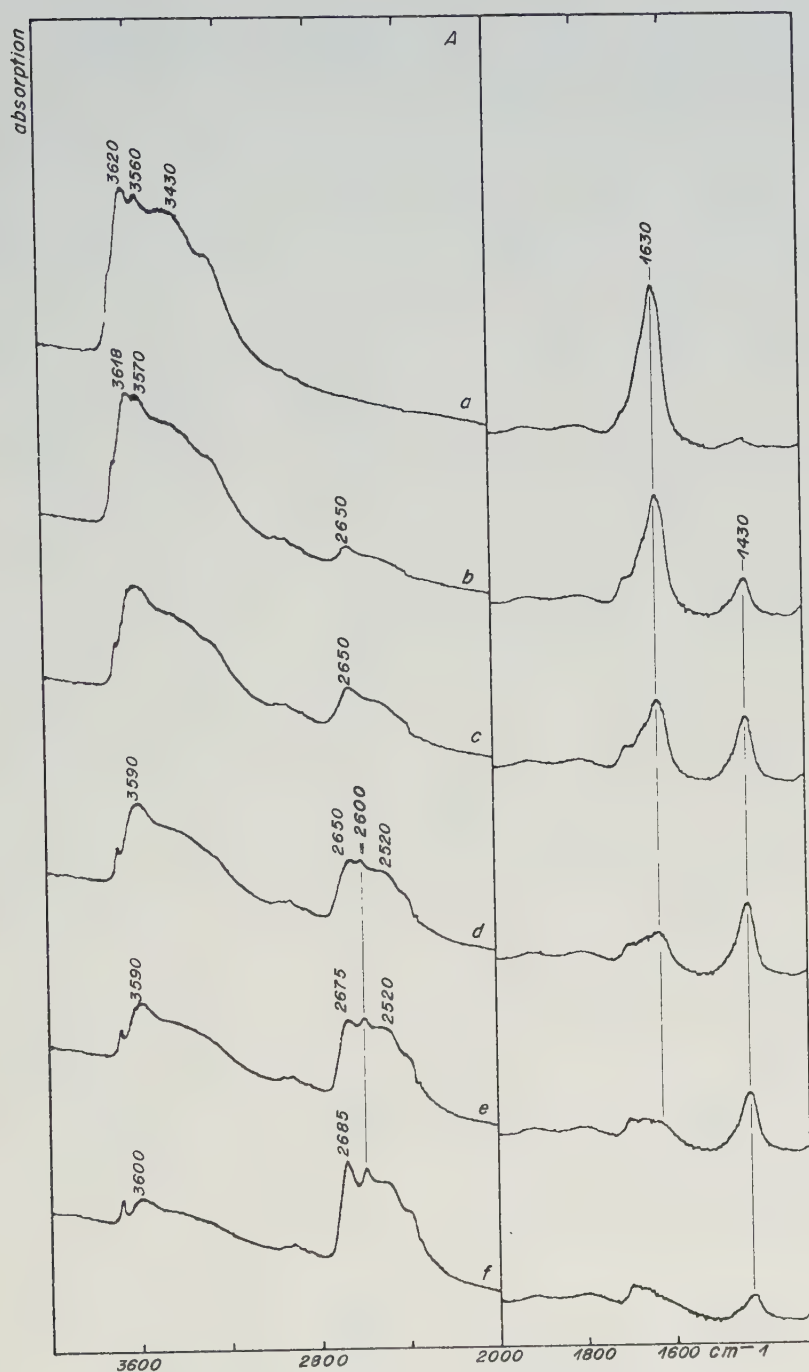


FIG. 41 A. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d, e et f) de l'hectorite-Ca contenant environ 8 p. 100 d'eau. $\alpha = 0^\circ$

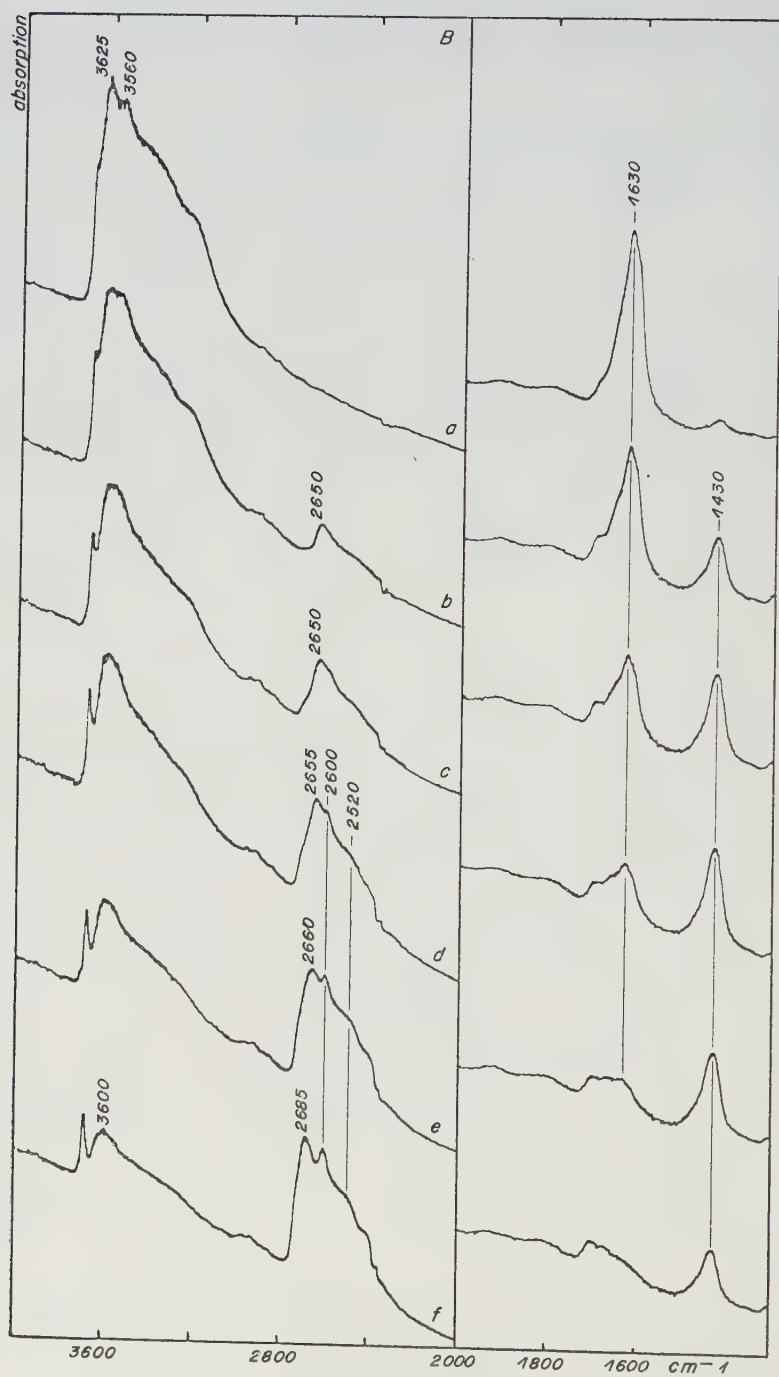


FIG. 41 B. — Deutération progressive (spectres a, b, c, d, e et f) de l'pectorite-Ca contenant environ 8 p. 100 d'eau. $\alpha = 45^\circ$

des cations. On conçoit, compte tenu de ce qui a été montré dans le cas de l'hectorite-Na, que l'intensité de la bande à $3\,560\text{ cm}^{-1}$ soit supérieure à celle située à $3\,620\text{ cm}^{-1}$, car elle représente la somme de l'absorption due à la vibration symétrique des molécules d'eau de symétrie C_{2v} et de l'absorption due aux groupes O—H_a non engagés dans des liaisons hydrogène, des molécules d'eau de solvation des cations de symétrie C_s .

2. Étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Ca contenant 8 p. 100 d'eau.

Cette teneur en eau correspond au point d'inflexion de la courbe d'ouverture ($d_{001} = 13,3\text{ Å}$) (fig. 28). Le contrôle de la teneur en eau est assuré grâce au dispositif représenté sur la figure 4 de l'annexe.

La figure 41 représente les enregistrements correspondants à la deutération progressive de l'hectorite-Ca contenant 8 p. 100 d'eau. Il s'agit d'un échantillon fraîchement préparé qui ne contient pas d'ions NH_4^+ .

On observe qualitativement le même spectre pour les vibrations de déformation angulaire des molécules H_2O et D_2O découplées et pour HOD que dans le cas de l'hectorite-Ca contenant 5 p. 100 d'eau. Par contre, les spectres OH et OD de HOD diffèrent par l'apparition très nette d'une absorption à basse fréquence, respectivement à $3\,430$ et $2\,520\text{ cm}^{-1}$. On note aussi le changement d'intensité relative des bandes à $3\,560$ et $3\,620\text{ cm}^{-1}$ et à $2\,600$ et $2\,685\text{ cm}^{-1}$. Le développement simultané de l'absorption à $2\,520$ et à $2\,685\text{ cm}^{-1}$ montre que l'adsorption d'eau a provoqué l'apparition de molécules d'eau de symétrie C_s . De même que pour l'hectorite-Na, la fréquence élevée ($2\,685\text{ cm}^{-1}$) des groupes OD des molécules d'eau de symétrie C_s qui ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène, indique qu'il s'agit de molécules d'eau éloignées des cations Ca^{++} . La bande à $2\,600\text{ cm}^{-1}$ étant due aux groupes OD des molécules d'eau de symétrie C_s qui ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène, mais qui appartiennent à la première sphère d'hydratation des cations. La bande à $2\,600\text{ cm}^{-1}$ existe sur les systèmes plus hydratés où la probabilité d'avoir des molécules de symétrie C_{2v} non engagées dans des liaisons hydrogène diminue, alors que le nombre des molécules d'eau de solvation des cations reste le même (spectre *f* de la fig. 41).

Les enregistrements obtenus à -125°C pour l'eau adsorbée sur l'hectorite-Ca contenant une quantité d'eau voisine de 8 p. 100 (fig. 42), montrent clairement l'existence de 4 bandes de vibration de valence à $3\,450$, $3\,490$, $3\,542$ et $3\,615\text{ cm}^{-1}$. Les bandes à $3\,542$ et $3\,615\text{ cm}^{-1}$ sont dichroïques. Ces 4 bandes sont dues aux deux catégories de molécules d'eau de symétrie C_s . Celles qui appartiennent à la première sphère d'hydratation des cations donnent les bandes à $3\,450$ et $3\,542\text{ cm}^{-1}$ et celles qui sont éloignées du cation donnent les bandes à $3\,490$ et $3\,615\text{ cm}^{-1}$. Le dichroïsme des bandes à $3\,542$ et $3\,615\text{ cm}^{-1}$, dues aux groupes O—H_a qui ne contractent pas de liaison hydrogène, indique que le moment de vibration de ces hydroxyles est voisin de la normale au plan (*a*, *b*).

3. Conclusion de l'étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite-Ca.

Ces expériences effectuées sur de l'hectorite-Ca montrent, d'une part, les changements qui interviennent dans la structure des molécules d'eau lorsque l'argile s'hydrate et, d'autre part, que l'hydratation des espaces interlamellaires se fait à partir des entités cations hydratés.

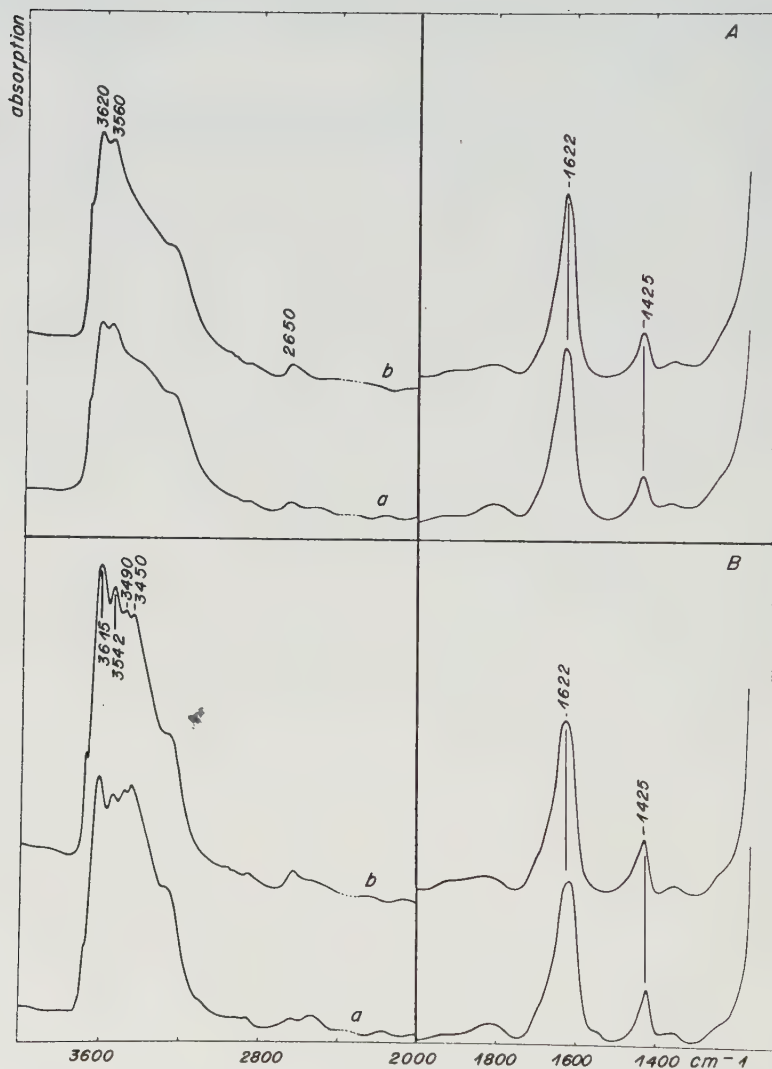


FIG. 42. — Spectre infrarouge de l'hectorite-Ca contenant environ 8 p. 100 d'eau.

A : à la température du spectrographe

B : à 125°C

a et b correspondent respectivement à $\alpha = 0^{\circ}$ et $\alpha = 45^{\circ}$

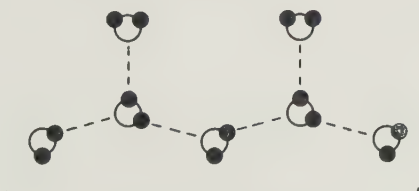
3. — CONCLUSION DE L'ÉTUDE DE L'EAU ADSORBÉE SUR L'HECTORITE

L'étude de l'eau adsorbée sur l'hectorite par spectroscopie infrarouge nous a conduit à distinguer plusieurs états pour les molécules d'eau adsorbées, en fonction de la teneur en eau du minéral. Ces états sont différents suivant la nature du cation compensateur. Les échantillons d'hectorite étudiés peuvent globalement se classer en deux catégories. On considère d'une part l'hectorite-Na, K et Cs et d'autre part l'hectorite-Li, Mg, Ca, Sr et Ba.

Le tableau 9 donne une représentation schématique des états de l'eau adsorbée sur l'hectorite en fonction de l'humidité relative dans laquelle l'échantillon est

TABLEAU 9

Représentation schématique des états de l'eau adsorbée sur l'hectorite en fonction de l'humidité relative de l'air

humidité relative	hectorite-Na, K ou Cs	hectorite-Li, Mg, Ca, Sr ou Ba
0 %	eau piégée	$M^{n+} \cdots \overset{H_a}{\underset{\text{O}}{\text{H}_b}}$ eau de solvation des cations
< 50 %	$M^{n+} \cdots \overset{H_a}{\underset{\text{O}}{\text{H}_b}} \cdots \overset{H_a}{\underset{\text{O}}{\text{H}_b}} \cdots \overset{H_a}{\underset{\text{O}}{\text{H}_b}}$ eau de solvation des cations eau de remplissage	$+ (H_2O)_x$ eau externe
> 50 %	 eau interfoliaire	$+ (H_2O)_x$ eau externe

placé. A chacun de ces états correspond un spectre infrarouge dont les fréquences caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 8.

Il est maintenant possible, connaissant la structure et l'arrangement des molécules d'eau adsorbées sur l'hectorite, suivant l'état d'hydratation du minéral, d'imaginer un mécanisme pour l'hydratation de l'argile. Ce mécanisme est différent suivant la nature du cation compensateur. C'est ainsi qu'aux faibles humidités relatives, lorsque l'hectorite est saturée par Na^+ , K^+ ou Cs^+ , l'hydratation se fait feuillet par feuillet suivant le schéma représenté sur le tableau 9 et correspondant à une humidité relative inférieure à 50 p. 100. Par contre lorsque l'hectorite est saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} ou Ba^{++} il y a d'abord constitution d'une seconde sphère d'hydratation autour des entités qui existent lorsque le minéral est placé dans une atmosphère à humidité relative nulle. Aux fortes humidités relatives l'effet du cation se fait beaucoup moins sentir et l'arrangement des molécules d'eau dépend de plus en plus des propriétés intrinsèques de l'eau.

Bien que les données spectroscopiques, qui ont permis l'identification des différents états de l'eau, concernent essentiellement les bandes hautes fréquences du spectre qui n'existent pas sur le spectre de l'eau liquide et que nous attribuons à l'eau qui est en contact avec la phase solide, il est nécessaire, pour une approche quantitative du mécanisme de l'hydratation de l'argile, de connaître les quantités d'eau qui ne sont pas en contact avec la surface du minéral.

Nous proposons, dans le prochain chapitre, une approche pour l'estimation quantitative de la fraction de l'eau qui n'est pas en contact avec le solide. Cette approche repose sur la perturbation exercée par l'eau adsorbée sur les hydroxyles de constitution du minéral.

CHAPITRE IV

DISCUSSION GÉNÉRALE

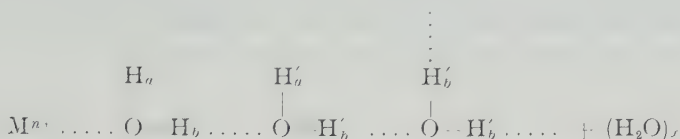
Cette discussion concerne à la fois les propriétés générales du spectre d'absorption de l'eau adsorbée sur les argiles, les interactions qui existent entre l'eau et le support argileux, et les différents états de l'eau en fonction de la teneur en eau du minéral. Enfin, la connaissance des interactions de l'eau avec les hydroxyles de constitution de l'argile nous a permis d'aborder le problème de la répartition de l'eau adsorbée dans les espaces interlamellaires et sur la surface externe des cristallites.

I. — *Caractères généraux du spectre d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles*

Les argiles que nous avons étudiées et dont nous nous proposons de discuter les propriétés sont des argiles di ou trioctaédriques mais dont la charge, lorsqu'elle existe, résulte d'un défaut de charge positive en position octaédrique. Les résultats trouvés avec ces échantillons ne sont pas directement transposables au cas des minéraux dont la charge est localisée en position tétraédrique. Il y a, dans ce cas, des possibilités de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène

des tétraèdres où les ions Si^{4+} ont été remplacés par des ions Al^{3+} . C'est ce qui se passe pour l'eau présente dans la natrolite.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles est abordée pour différents états d'hydratation du minéral. Si nous prenons comme état de référence celui correspondant à l'argile séchée à l'air, l'eau présente dans le minéral peut être représentée par le modèle suivant :



La déshydratation de l'argile se fait suivant deux mécanismes différents qui dépendent de la nature du cation compensateur. Quand il s'agit des cations Na^+ , K^+ et Cs^+ , nous sommes conduit à considérer que la déshydratation s'effectue feuillet par feuillet. Par contre s'il s'agit des cations Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} il y a

H'_a

élimination d'une fraction de $(\text{H}_2\text{O})_x$ puis des molécules d'eau $\text{O}-\text{H}_b$ appartenant aux sphères d'hydratation successives des cations.

A chacun de ces états correspond un spectre infrarouge caractéristique.

a) *État hydraté* (argile placée dans une atmosphère dont l'humidité relative est voisine de 50 p. 100).

Cet état correspond à une teneur en eau de l'argile qui varie entre 10 et 15 p. 100, suivant la nature du cation compensateur. Quelle que soit l'argile étudiée nous avons toujours trouvé pour le spectre des vibrations de valence de l'eau les quatre bandes suivantes : 3 240-3 280, 3 380-3 420, 3 560-3 570 et 3 620-3 630 cm^{-1} .

La bande à 3 240-3 280 cm^{-1} est probablement l'harmonique $2\nu_2$ de la vibration de déformation angulaire de H_2O . En effet cette bande disparaît sur les spectres OH de HOD (fig. 33).

La bande à 3 380-3 420 cm^{-1} est due aux molécules d'eau associées par liaison hydrogène $(\text{H}_2\text{O})_x$ et aux groupes $\text{O}-\text{H}_b$ et $\text{O}-\text{H}'_b$ inclus dans des liaisons hydrogène.

La bande à 3 560-3 570 cm^{-1} est attribuée dans le cas de l'attapulгите, de la sépiolite et de l'hectorite aux groupes $\text{O}-\text{H}_a$, c'est-à-dire aux hydroxyles des molécules d'eau de solvation des cations de symétrie C, qui ne contractent pas de liaison hydrogène.

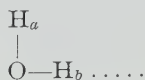
Enfin la bande à 3 630 cm^{-1} est due aux groupes $\text{O}-\text{H}'_a$ des molécules d'eau zéolitiques ou de remplissage de symétrie C, qui ne contractent pas de liaison hydrogène.

La différence de fréquence entre les groupes $\text{O}-\text{H}_a$ et $\text{O}-\text{H}'_a$ est due à l'effet polarisant du cation qui entraîne un renforcement de la liaison hydrogène $\text{O}-\text{H}_b \dots \text{O}$ et un abaissement de la fréquence des groupes $\text{O}-\text{H}_a$ par rapport à celle des groupes $\text{O}-\text{H}'_a$ (SAUMAGNE, 1970 ; BELLAMY *et al.*, 1971).

Dans le cas de l'hectorite, lorsque la teneur en eau augmente, et que le système passe à deux couches l'effet polarisant du cation diminue et la bande à 3 560 cm^{-1} disparaît.

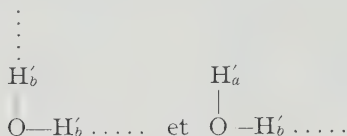
Ce modèle fait apparaître trois types de molécules d'eau :

1° les molécules d'eau de solvation des cations



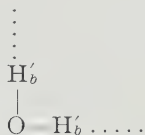
qui ont la symétrie C_s ,

2° les molécules d'eau zéolitiques ou de remplissage



qui ont la symétrie C_{2v} ou C_s ,

3° les molécules d'eau qui recouvrent les surfaces externes $(\text{H}_2\text{O})_x$. Ces molécules d'eau ont la même symétrie C_{2v} que les molécules



Selon qu'il s'agit de minéraux fibreux ou de l'hectorite, les proportions relatives de l'un ou l'autre de ces types d'eau changent. Si on estime le nombre des cations octaédriques de bord de l'attapulgite et de la sépiolite en meq/100 g on a respectivement 580 et 380 meq/100 g de cation qu'il faut alors comparer aux 76 meq/100 g de l'hectorite. On conçoit dans ces conditions que la bande à 3 560-3 570 cm^{-1} qui correspond aux hydroxyles des molécules d'eau de solvation des cations qui ne contractent pas de liaison hydrogène, soit beaucoup plus importante dans le cas de l'attapulgite que dans celui de la sépiolite et enfin, que dans celui de l'hectorite. Inversement la bande à 3 630 cm^{-1} est moins importante pour les minéraux fibreux que pour l'hectorite.

Le dichroïsme des groupes $\text{O}-\text{H}_a$ et $\text{O}-\text{H}'_a$ indique que la direction de ces groupements est voisine de la normale au plan (a, b) du feuillet. En conséquence les molécules d'eau qui forment la couche d'eau interfoliaire ont une disposition analogue à celle représentée par la figure 38. Pour l'état monocouche cet arrangement est tout à fait conforme à celui proposé pour la montmorillonite par MAMY (1968).

b) *État faiblement hydraté* (argile placée dans une atmosphère dont l'humidité relative est voisine de 0 p. 100).

Il ne reste plus à la surface de l'argile que l'eau de solvation des cations ou de l'eau piégée.

Dans ces conditions d'hydratation, le spectre infrarouge de l'eau dépend de la structure de l'argile mais, surtout, de la nature du cation. On distingue, les cations qui ont une énergie d'hydratation faible (Na^+ , K^+ et Cs^+) et ceux dont l'énergie d'hydratation est grande (Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++}).

1. Dans le premier cas, où l'hectorite est saturée par Na^+ , K^+ et Cs^+ , l'eau qui reste fixée sur l'argile est de l'eau piégée et on n'observe pas de spectre infrarouge caractéristique.

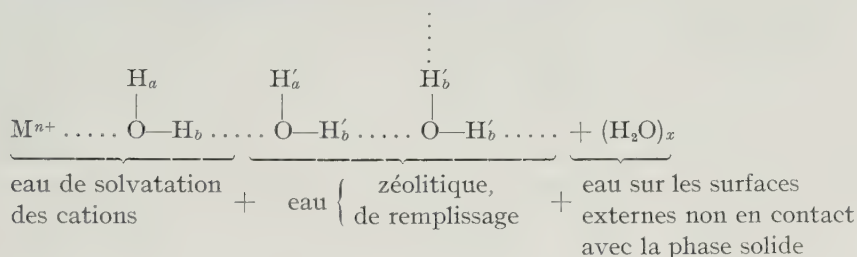
2. Le second cas concerne l'hectorite saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} et les argiles fibreuses.

L'hectorite saturée par les cations cités précédemment donne une bande de déformation angulaire à $1\,630\text{ cm}^{-1}$. Ces molécules d'eau ont la symétrie C_{2v} et nous attribuons les bandes à $3\,580$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ respectivement aux vibrations symétriques et antisymétriques des molécules d'eau de solvation des cations.

L'attapulgite et la sépiolite, complètement débarrassées de l'eau zéolitique qu'elles contiennent naturellement, donnent une bande de déformation angulaire, respectivement à $1\,622$ et $1\,612\text{ cm}^{-1}$, et deux bandes de vibration de valence respectivement à $3\,530\text{--}3\,590\text{ cm}^{-1}$ et à $3\,533\text{--}3\,600\text{ cm}^{-1}$. Dans les deux cas, les molécules d'eau ont la symétrie C_s .

2. — Définition des différents états de l'eau qui apparaissent au cours de la déshydratation de l'argile

Nous avons représenté schématiquement les différentes formes d'eau adsorbées à la surface de l'argile séchée à l'air de la façon suivante :



Au début de la déshydratation, il y a élimination de l'eau adsorbée sur les surfaces externes et de l'eau zéolitique ou de remplissage, puis ensuite, élimination de l'eau de solvation des cations. Ce mécanisme est celui qui se rapporte au cas des minéraux fibreux et de l'hectorite saturée par Li^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} et Ba^{++} .

Lorsque M^{n+} est Mg^{++} , l'élimination de l'eau de solvation se fait en deux étapes aussi bien sur l'hectorite (courbes d'A.T.D.) que sur la sépiolite (courbe d'A.T.P.). Par contre, s'il s'agit de l'hectorite-Na, K ou Cs, il y a élimination d'une partie de l'eau adsorbée sur les surfaces externes, puis ensuite, déshydratation feuillet par feuillet.

L'analogie entre les minéraux fibreux et l'hectorite se poursuit jusque dans les modifications de l'espace interlamellaire en fonction de l'état d'hydratation. Pour les minéraux fibreux, la réduction de l'espace interlamellaire se fait d'abord par une légère modification du paramètre a lorsque l'eau zéolitique est évacuée, puis brutalement, par basculement des lattes, lorsqu'il ne reste plus qu'une seule molécule d'eau de cristallisation par cation.

3. — *Interactions des molécules d'eau adsorbées
avec les hydroxyles du réseau de l'argile*

L'élimination de l'eau zéolitique ou de remplissage entraîne un déplacement de la bande de déformation angulaire R—OH et de la bande de vibration de valence des groupes OH du minéral. S'il s'agit de minéraux trioctaédriques, la bande de vibration de valence des groupes OH se déplace vers les basses fréquences lorsqu'on déshydrate le minéral, mais s'il s'agit de minéraux dioctaédriques, le déplacement se fait du côté des hautes fréquences. Le sens du déplacement des bandes de vibration de déformation angulaire est le contraire du sens observé pour les vibrations de valence.

TABLEAU 10

*Modifications des fréquences de vibration des hydroxyles de constitution des argiles
suivant l'état d'hydratation du minéral*

	Nature de l'argile	Nature de l'agent perturbateur	Vibration de déformation angulaire : R—OH (cm ⁻¹)		Vibration de valence OH (cm ⁻¹)	
			hydraté	déshydraté	hydraté	déshydraté
Trioctaédrique	Vermiculite (FERNANDEZ <i>et al.</i> , 1970)	Na ⁺ Ba ⁺⁺ R-NH ₃ ⁺			3 680 3 680	3 708 3 735 3 725
	Phlogopite (CHAUSSIDON, 1970)	K ⁺ Na ⁺			3 677	3 712 3 712
	Sépiolite	H ₂ O	645	655	3 690	3 680
	Hectorite	H ₂ O	645	655	3 690	3 680
Dioctaédrique	Montmorillonite (RUSSELL <i>et al.</i> , 1964)	Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺			3 630 3 630	chauffée à 220°C 3 496 3 533
	Attapulgit	H ₂ O	940	930	3 620	3 630

Nous avons rassemblé dans le tableau 10 plusieurs exemples de perturbation des groupes OH de constitution de l'argile par des cations. Il ressort des études effectuées par RUSSELL *et al.* (1964), FERNANDEZ *et al.* (1970) et CHAUSSIDON (1970) que la perturbation exercée par les cations compensateurs se traduit par une augmentation ou une diminution de la fréquence de vibration des hydroxyles de constitution, suivant que le minéral est tri ou dioctaédrique. C'est ainsi que dans le cas de la phlogopite altérée et saturée par Na⁺, il n'y a pas de modification de la fréquence de vibration des groupes OH (3 677 cm⁻¹) lorsque les cations sont éloignés des hydroxyles, par suite de l'hydratation de l'argile. Il y a perturbation lorsque la phlogopite est déshydratée et que les cations compensateurs viennent à l'aplomb des

cavités hexagonales au fond desquelles se trouvent les protons des groupes OH de constitution. Le rapprochement des deux charges positives portées par les cations compensateurs et les protons des groupes OH de constitution des minéraux trioctaédriques sont à l'origine du déplacement de fréquence de $3\,677$ vers $3\,712\text{ cm}^{-1}$ (CHAUSSIDON, 1970). Par contre dans le cas de la montmorillonite, qui est dioctaédrique, la perturbation exercée par les cations compensateurs sur les groupes OH de constitution entraîne un déplacement de la bande de vibration de valence des hydroxyles de constitution, de $3\,630\text{ cm}^{-1}$ vers $3\,496\text{ cm}^{-1}$ si le cation est Mg^{++} , et

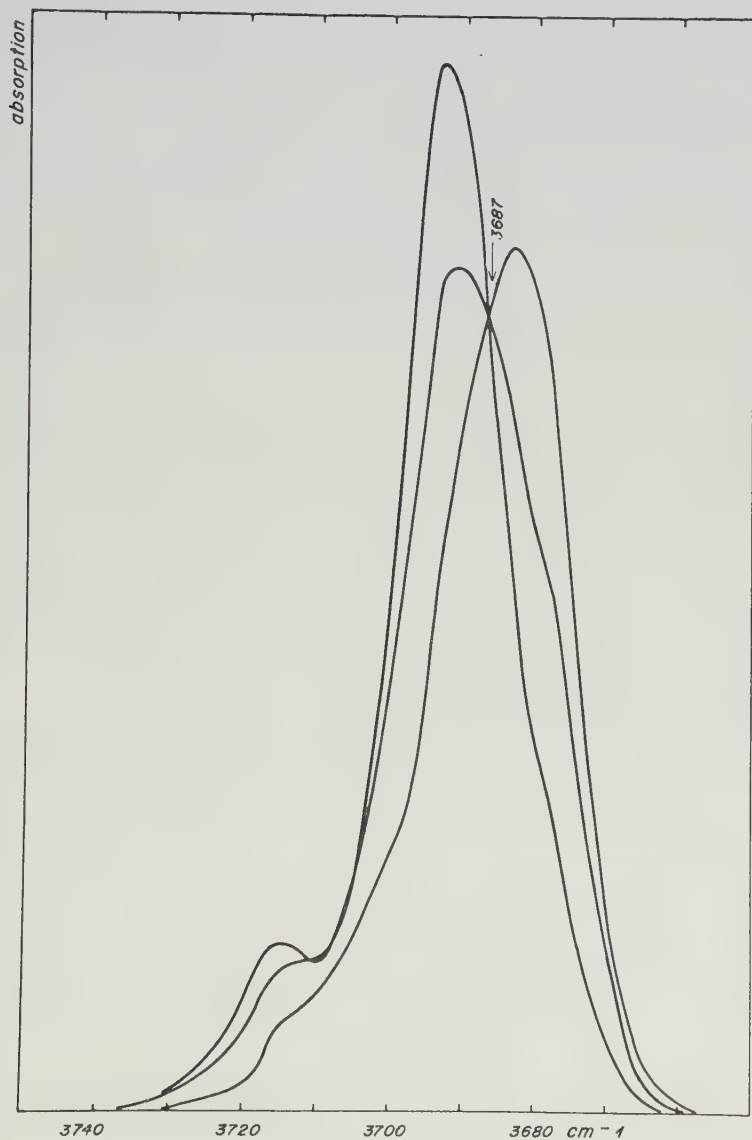


FIG. 43. — Spectre de vibration de valence des hydroxyles de constitution de l'hectorite-Ba pour différentes teneurs en eau de l'argile

vers $3\,533\text{ cm}^{-1}$ si le cation est Ca^{++} . Dans ce cas, c'est l'orbitale libre de l'atome d'oxygène du groupement OH qui est dirigée vers le cation, ce qui entraîne un abaissement de la fréquence de vibration de valence de l'hydroxyle.

On observe dans le cas de la sépiolite et de l'attapulgitite un déplacement de la fréquence de vibration de valence des hydroxyles de constitution avec l'état d'hydratation du minéral. Ces minéraux ne présentent ni déficit de charge, ni modification importante du volume interlamellaire lors de l'évacuation de l'eau zéolitique ; en conséquence, la perturbation observée au niveau de la fréquence de vibration des hydroxyles doit être imputée aux molécules d'eau elles-mêmes. Dans ces conditions, on doit considérer la fréquence de vibration des groupes OH constatée sur les systèmes déshydratés comme étant la fréquence non perturbée. D'ailleurs la fréquence de $3\,680\text{ cm}^{-1}$, observée dans le cas de la sépiolite débarrassée de son eau zéolitique, est voisine de celle du talc ($3\,677\text{ cm}^{-1}$).

Le sens du déplacement de la fréquence de vibration de valence des groupes OH de la sépiolite de $3\,680$ vers $3\,690\text{ cm}^{-1}$, quand on hydrate le minéral, révèle en outre, qu'il s'agit d'une perturbation exercée par une charge positive, laquelle ne peut être que celle des protons des molécules d'eau.

De même, le déplacement de la fréquence de vibration de valence des groupes OH de l'attapulgitite de $3\,630$ vers $3\,620\text{ cm}^{-1}$, par hydratation du minéral, montre qu'il s'agit aussi d'une perturbation exercée par la charge positive que portent les protons des molécules d'eau.

Rappelons que l'étude de l'évolution du spectre infrarouge de la sépiolite et de l'attapulgitite, en fonction de la teneur en eau du minéral, met en évidence l'action ponctuelle d'une molécule d'eau sur un groupe OH de constitution. C'est ainsi que nous avons expliqué le dédoublement de la bande de vibration de valence des groupes OH de constitution de la sépiolite chauffée à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide. En effet, au niveau de chaque cavité hexagonale, la constante d'écran attachée à chaque molécule d'eau, modifie de façon sensible le champ électrique $\vec{E}$ dans lequel est placé l'oscillateur O—H. Cette analyse est voisine de celle proposée par WHITE *et al.* (1967) pour expliquer la perturbation des groupes OH des zéolites-Y, débarrassées de leurs cations, par des gaz adsorbés physiquement.

Le spectre de vibration de valence des hydroxyles de constitution de l'hectorite (fig. 43) est formé de deux bandes résolues, lorsque l'argile est hydratée. L'analyse chimique de l'hectorite montre qu'une partie des ions Mg^{++} est remplacée par des

TABLEAU II

*Nature et probabilité d'existence
des différentes configurations auxquelles les hydroxyles de l'hectorite sont liés*

Nature des configurations	Probabilité d'existence
$\text{Mg}^{++} \text{ Mg}^{++} \text{ Mg}^{++}$	0,737
$\text{Mg}^{++} \text{ Mg}^{++} \text{ Li}^{+}$	0,237
$\text{Mg}^{++} \text{ Li}^{+} \text{ Li}^{+}$	0,025
$\text{Li}^{+} \text{ Li}^{+} \text{ Li}^{+}$	0,001

ions Li^+ . On admet, comme CHAUSSIDON (1970), que l'apparition de la bande à plus haute fréquence est due aux hydroxyles liés à la fois à des ions Li^+ et Mg^{++} . Les groupes OH de l'hectorite peuvent être liés aux cations octaédriques de 4 manières différentes. Le tableau 11 indique les différentes configurations possibles et leur probabilité d'existence. Seules les bandes correspondant aux deux premières configurations sont détectables.

Sur le spectre enregistré à la température du spectrographe de l'hectorite-Ba, déshydratée par chauffage sous vide à 200°C pendant quelques minutes (fig. 44), apparaît une bande nouvelle à $3\,743\text{ cm}^{-1}$. La fréquence de cette bande est voisine de celle trouvée par FERNANDEZ *et al.*, (1970) avec la vermiculite-Ba déshydratée ($3\,735\text{ cm}^{-1}$). Ces auteurs l'attribuent aux groupes OH perturbés par les cations Ba^{++} . Par conséquent la bande à $3\,743\text{ cm}^{-1}$ observée avec l'hectorite-Ba déshydratée est probablement due aux groupes OH de l'hectorite perturbés par les cations Ba^{++} . Il y a, en effet, 7 p. 100 environ des cavités hexagonales occupées par un cation Ba^{++} . En outre, si l'on admet une répartition au hasard des ions F^- , OH $^-$ et Ba^{++} , seulement la moitié de ces cavités hexagonales possède un groupe OH. Le petit nombre de groupes OH pouvant être perturbés est en rapport avec la faible intensité de la bande à $3\,743\text{ cm}^{-1}$ comparée à celle située à $3\,682\text{ cm}^{-1}$.

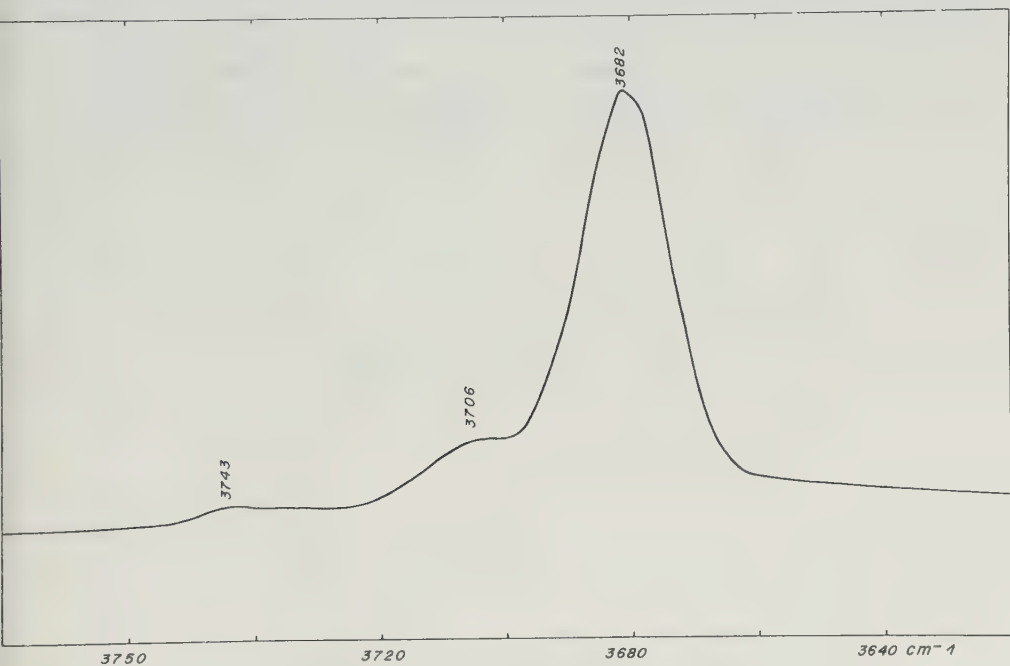


FIG. 44. — Spectre de vibration de valence des hydroxyles de constitution de l'hectorite-Ba complètement déshydratée

Les modifications spectroscopiques résultant de l'hydratation et de la déshydratation de l'hectorite sont identiques à celles décrites pour la sépiolite. Dans le cas de l'hectorite où 15 p. 100 seulement des cavités hexagonales peuvent être occupées par des cations monovalents, la plus grande partie des groupes OH est soumise à

des perturbations semblables à celles que l'on observe avec la sépiolite. Lorsque l'argile est hydratée, un proton de l'eau perturbe ces hydroxyles. Cette perturbation des groupes OH de constitution de l'hectorite par des protons de l'eau adsorbée est tout à fait compatible avec la direction des groupes OH_a et OH'_a , perpendiculaires au plan (a , b) du feuillet de l'argile.

L'apparition d'un point isobestique (fig. 43), après soustraction du fond et superposition des spectres de vibration de valence des hydroxyles du réseau, obtenus pour des teneurs en eau différentes de l'argile, indique l'existence d'un équilibre entre l'ensemble des groupes OH perturbés et non perturbés (CHAUSSIDON, 1970). Le spectre des hydroxyles de l'hectorite étant formé de deux bandes, on devrait observer non pas un, mais deux points isobestiques. Le fait de ne pas observer de point isobestique au niveau de la bande à plus haute fréquence résulte, probablement, d'un mauvais tracé du fond qui peut être profondément modifié par l'effet Christiansen (PROST, 1973 *b*).

L'estimation quantitative des termes de cet équilibre, c'est-à-dire du nombre des groupes OH perturbés sur le nombre total de groupes OH, doit fournir une estimation de la fraction de l'aire de la surface qui est recouverte par de l'eau. C'est cette remarque que nous avons mise à profit pour déterminer la fraction de l'eau adsorbée effectivement en contact avec la phase solide.

4. — *Interactions des molécules d'eau adsorbées avec le réseau de l'argile*

Les minéraux que nous avons étudiés (attapulgite, sépiolite et hectorite) ont, dans certaines conditions d'hydratation, leurs hydroxyles de constitution perturbés par l'eau. Le déplacement de fréquence change de sens suivant la nature di ou tri-octaédrique du minéral (tabl. 10). Ce type d'interaction n'existe pas avec toutes les argiles. Nous ne l'avons pas observé avec un échantillon de saponite et il ne se produit rien de semblable au cours de la déshydratation de la vermiculite (FERNANDEZ *et al.*, 1970). Dans cette dernière expérience, la fraction des groupes OH de constitution, non perturbée par les cations compensateurs, conserve la même fréquence d'absorption quelque soit l'état d'hydratation de l'argile. Ces deux échantillons se distinguent de ceux que nous avons étudiés par la localisation des déficits de charge positive qui ne sont pas situés dans la couche octaédrique (hectorite), mais dans la couche tétraédrique (saponite, vermiculite).

FARMER et RUSSELL (1971) ont montré que l'eau adsorbée sur ces échantillons contracte des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface appartenant à des tétraèdres où les ions Si^{++++} ont été remplacés par des ions Al^{+++} . Ce résultat est tout à fait en accord avec ce que nous avons montré pour l'eau adsorbée sur la natrolite.

L'absence de perturbation des hydroxyles de constitution par l'eau adsorbée, dans le cas des minéraux dont le déficit de charge positive est localisé dans la couche tétraédrique (saponite, vermiculite) doit, par conséquent, être attribuée au fait que les groupes OH de l'eau adsorbée contractent des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface. Par contre, l'existence d'une perturbation des groupes OH de constitution, dans le cas des minéraux dépourvus de déficit de charge positive (attapulgite, sépiolite) ou qui possèdent un déficit de charge positive localisé dans la couche octaédrique (hectorite), montre que les hydroxyles des molé-

cules d'eau adsorbées sont dirigés vers le centre des cavités hexagonales. Cette orientation est indépendante de la nature di ou trioctaédrique du minéral. Il n'y a pas dans ces conditions formation de liaison hydrogène entre l'eau et les atomes d'oxygène de la surface. Il existe par conséquent une différence fondamentale dans la nature des interactions de l'eau adsorbée avec les atomes d'oxygène de la surface de l'argile, suivant la localisation du déficit de charge positive.

5. — *Détermination de la fraction de l'eau adsorbée en contact avec la phase solide*

L'interaction de l'eau adsorbée avec le réseau de l'argile se traduit en particulier par la perturbation des hydroxyles de constitution. Cette perturbation est utilisée pour estimer la fraction de l'aire de la surface qui est recouverte par l'eau. En effet chaque hydroxyle perturbé implique la présence d'une molécule d'eau à l'aplomb de la cavité hexagonale correspondante. En outre la connaissance, pour un espacement d_{001} donné, de l'arrangement des molécules d'eau, dans l'espace interlamellaire, permet le calcul de la quantité d'eau adsorbée entre les feuillets. Par différence, on peut en déduire la quantité d'eau adsorbée sur les surfaces externes. L'intérêt de cette approche réside dans le fait qu'elle peut être effectuée pour différents teneurs en eau de l'argile.

L'arrangement des molécules d'eau à l'état monocouche, proposé par MAMY (1968) pour la montmorillonite, s'adapte au cas de l'hectorite (fig. 45). C'est précisément l'orientation des groupes $O-H_a$ de l'eau adsorbée, suivant une direction

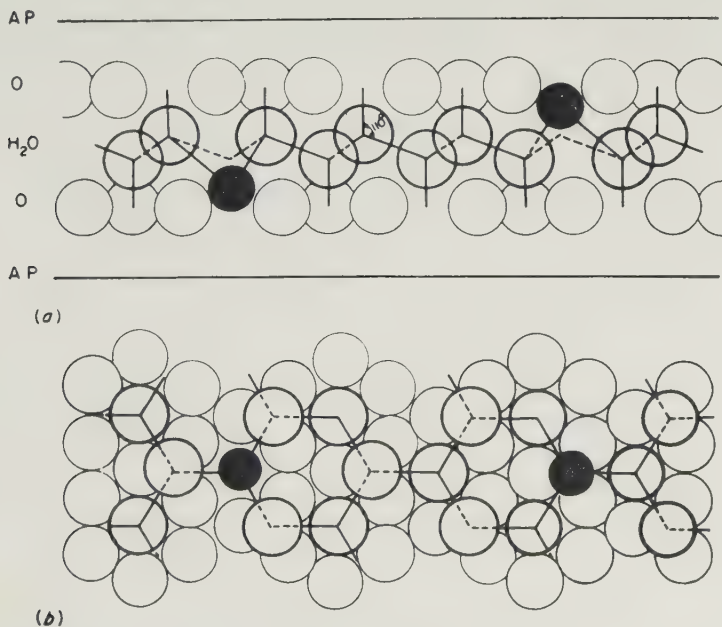


FIG. 45. — Arrangement des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire selon MAMY (1968)

a : vue de côté
 b : vue de dessus.

perpendiculaire au plan (a , b) du feuillet, qui provoque la perturbation observée au niveau des hydroxyles de constitution du minéral. La réalisation d'un arrangement de ce type implique seulement une molécule d'eau à l'aplomb de chaque cavité hexagonale. Le film ainsi formé est continu car toutes les molécules d'eau contractent au moins une liaison hydrogène. En admettant une répartition au hasard des ions F^- et OH^- , le pourcentage de groupes OH perturbés est proportionnel au pourcentage de l'aire de la surface recouverte par l'eau. Le problème consiste, par conséquent, à déterminer le pourcentage de groupes OH perturbés.

Le spectre de vibration de valence des hydroxyles de constitution de l'hectorite est formé de deux bandes qui se déplacent de 10 cm^{-1} , en direction des hautes fréquences, quand l'argile s'hydrate. En conséquence, le spectre des hydroxyles correspondant à un état d'hydratation intermédiaire est formé de 4 bandes. Le problème revient à décomposer le spectre pour déterminer l'intensité de chacune des 4 bandes élémentaires.

L'expérience consiste à obtenir le spectre de vibration de valence des hydroxyles de l'hectorite pour des teneurs en eau différentes de l'argile. La teneur en eau de l'argile est déterminée à l'aide du montage représenté par la figure 4 de l'annexe. Afin de ne pas être gêné par le spectre de H_2O , l'échantillon est préalablement deutéré. Il reste cependant une bande due à OH de HOD. Cette bande complique le tracé du fond. On s'assure cependant de son exactitude en mesurant l'aire du spectre qui doit rester constante, quelle que soit la teneur en eau de l'hectorite.

La décomposition est effectuée sur ordinateur en utilisant un programme d'ajustement basé sur la méthode des moindres carrés. On a supposé que le profil des bandes est gaussien. Les fréquences correspondant à chacune des bandes sont rassemblées dans le tableau 12. La largeur à mi-hauteur de 12 cm^{-1} est la même pour toutes les bandes. Les calculs ont été effectués dans le cas de l'hectorite-Ba Na et Cs.

TABLEAU 12

Fréquence en cm^{-1} des bandes composantes élémentaires du spectre de vibration de valence des hydroxyles de l'hectorite

Hectorite-Ba	3 682	3 692	3 706	3 716
Hectorite-Na	3 682	3 692	3 706	3 716
Hectorite-Cs	3 685	3 695	3 709	3 719

On a pratiquement déterminé le pourcentage de groupes OH non perturbés en faisant le rapport de l'intensité de la bande basse fréquence des hydroxyles de constitution pour une teneur en eau donnée de l'argile et lorsqu'elle est complètement déshydratée.

Dans le cadre des hypothèses faites précédemment, le pourcentage des groupes OH perturbés est proportionnel au pourcentage de l'aire de la surface recouverte par l'eau.

La figure 46 représente le pourcentage de l'aire de la surface qui est recouverte par l'eau. Ces pourcentages sont très différents selon la nature du cation compensateur. Si on considère la teneur en eau de 10 p. 100, qui correspond, pour les trois échantillons étudiés au début du premier palier des courbes d'ouvertures (fig. 28), et à la quantité d'eau nécessaire pour réaliser l'état monocouche suivant l'arrangement proposé par MAMY (1968), seulement le 1/4 de la surface est recouvert par de l'eau dans le cas de l'hectorite-Cs, le 1/3 s'il s'agit de l'hectorite-Na et les 2/3 pour l'hectorite-Ba. Ces chiffres sont la conséquence d'une répartition très différente de l'eau sur la surface suivant la nature du cation qui compense la charge de l'argile. On note, en particulier, une répartition plus homogène des molécules d'eau sur la surface de l'hectorite-Ba que sur la surface de l'hectorite-Cs. Ceci est dû à l'énergie d'hydratation élevée des ions Ba^{++} , probablement solvatés par un plus grand nombre de molécules d'eau que les ions Cs^+ . On remarque l'analogie de comportement de l'hectorite-Na, avec l'hectorite-Cs aux faibles teneurs en eau et avec l'hectorite-Ba aux teneurs en eau plus élevées.

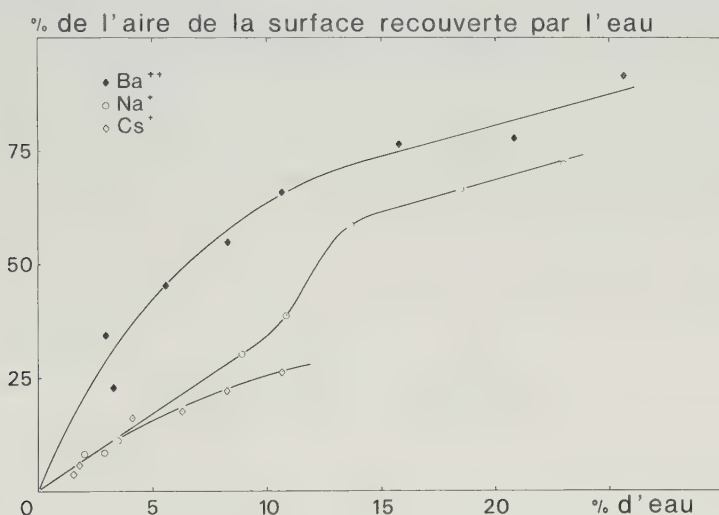


FIG. 46. — Courbes représentant l'aire de la surface recouverte par l'eau en fonction de la teneur en eau

Le calcul du pourcentage de molécules d'eau engagées dans des cavités hexagonales, que nous considérons comme l'eau qui est en contact avec la surface, repose sur la démarche suivante. Il y a 4 cavités hexagonales par maille (2 sur chaque face). En outre, le poids de la maille d'hectorite M est calculé en appliquant la formule qui suit :

$$M = 752,5 + \frac{9,58}{z} \times Y$$

où Y désigne la masse d'une môle de cation échangeable et z sa valence.

Dans le cas où X p. 100 des groupes OH de constitution sont perturbés par de l'eau, on a X molécules d'eau pour $\frac{100}{4} = 25$ mailles d'hectorite. En conséquence,

la fraction de l'eau en contact avec la surface exprimée en g d'eau pour 100 g d'argile est :

$$\frac{X \times 18}{25 \times M} \times 100$$

où X : représente le pourcentage de groupes OH perturbés,

M : est la masse de la maille d'hectorite.

La figure 47 représente le pourcentage d'eau non en contact avec la surface du solide en fonction de la teneur en eau du minéral.

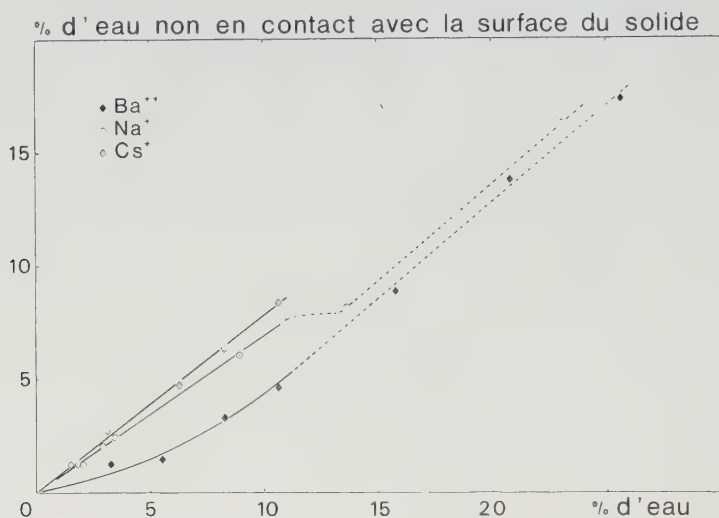


FIG. 47. — Courbes représentant le pourcentage de l'eau qui n'est pas en contact avec la surface du solide en fonction de la teneur en eau du minéral

Plaçons-nous, maintenant, dans le cas où l'espacement des feuillets ne dépasse pas celui correspondant à la monocouche telle que l'a décrite MAMY (1968) (fig. 45). On peut considérer que cette condition est réalisée tant que la teneur en eau de l'argile ne dépasse pas 10 p. 100.

Le modèle proposé par MAMY (1968) pour la monocouche, implique la présence d'une molécule d'eau en face de chaque cavité hexagonale. Cette remarque nous amène à considérer le pourcentage d'eau en contact avec la surface de l'argile comme la partie de l'eau qui est adsorbée dans les espaces interlamellaires et qui est à l'aplomb des cavités hexagonales des surfaces externes.

En conséquence, pour des teneurs en eau inférieures à 10 p. 100, le pourcentage de l'eau qui n'est pas en contact avec l'argile est effectivement répartie sur les surfaces externes.

La connaissance de la surface externe S de l'hectorite, déterminée par la méthode BET, permet alors le calcul du nombre de couches d'eau réparties sur les surfaces externes.

Dans le cas où l'hectorite contient P p. 100 d'eau, Q p. 100 ne sont pas en contact avec la surface de l'argile. Si on admet, par ailleurs, que le taux de recouvrement

d'une couche monomoléculaire d'eau est de $66 \text{ m}^2/\text{mmole}$, le nombre de couches d'eau, réparties sur les surfaces externes et correspondant à la fraction de l'eau non en contact avec la surface de l'argile, est donné par la formule suivante :

$$\frac{Q \times 1\,000 \times 66}{18 \times S \times 100}$$

où Q : est le pourcentage d'eau non en contact avec la surface de l'argile,

S : est la surface externe de l'argile.

Pour tenir compte de l'eau située à l'aplomb des cavités hexagonales des surfaces externes, il faut ajouter 0,5 aux chiffres donnés par la formule précédente.

Le tableau 13 donne le nombre de couches d'eau réparties sur les surfaces externes de l'hectorite-Ba, Na et Cs contenant 10 p. 100 d'eau.

TABLEAU 13

*Nombre de couches d'eau réparties
sur les surfaces externes de l'hectorite contenant 10 p. 100 d'eau*

Hectorite	S (en m^2/g)	Q (%)	$\frac{Q \times 1\,000 \times 66}{18 \times S \times 100}$	Nombre de couches d'eau réparties sur les surfaces externes
Ba	72	4,4	2,2	2,7
Na	100	6,9	2,5	3
Cs	130	7,8	2,2	2,7

Le changement de pente brutal, observé sur la figure 47 pour l'hectorite-Na entre 11 et 14 p. 100 d'eau, correspond à ce qu'on appelle généralement la phase de remplissage des espaces interlamellaires. Ce domaine d'hydratation coïncide avec la fin du premier palier des courbes d'ouverture.

Ces courbes renseignent sur les mécanismes de l'hydratation de l'hectorite, en particulier, sur la localisation de l'eau adsorbée. Des études actuellement en cours devraient nous permettre de décrire ces mécanismes pour la totalité du domaine d'hydratation étudié.

CHASSIN (1975), à partir de l'étude de l'adsorption de l'eau sur une montmorillonite-Ca, dont une fraction de plus en plus faible de la surface totale est recouverte par un polyéthylène glycol, détermine par extrapolation à un système qui ne contient pas de matière organique, la fraction de l'eau qui n'est pas en contact avec l'argile. Les valeurs trouvées sont en accord avec nos résultats.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que les interactions de l'eau adsorbée avec l'argile confèrent à l'ensemble du système des propriétés qui ne se rencontrent pas dans les phases solide, liquide ou gazeuse, isolées.

Les modifications exercées par l'eau adsorbée sur le réseau des minéraux argileux se manifestent de différentes façons. Certaines, comme l'hydrolyse, qui correspond à la libération de cations provenant de la couche octaédrique, sont irréversibles. Les expériences effectuées montrent toutefois, que les propriétés spectroscopiques de l'eau, au niveau d'analyse où nous nous sommes placés, ne sont pas perturbées par ce phénomène. D'autres ont un caractère réversible et résultent d'une interaction de l'eau adsorbée avec certains éléments du réseau. C'est le cas des perturbations observées sur les fréquences de vibration des groupements Si—O ou OH du réseau, lorsque la teneur en eau de l'argile varie.

Réciproquement, les modifications exercées par la phase argileuse (réseau + cations compensateurs) sur l'eau adsorbée se manifestent de plusieurs façons, soit sur les propriétés physico-chimiques de l'eau qui acquiert notamment un pK inférieur à celui de l'eau liquide, soit sur l'arrangement des molécules d'eau.

Seuls deux aspects de ces questions ont été abordés. Le premier traite de la structure de l'eau adsorbée et le second, des perturbations exercées par l'eau adsorbée sur les hydroxyles de constitution de l'argile.

Ce travail a permis de montrer que la structure de l'eau au contact d'une surface argileuse dépend de deux facteurs principaux : le réseau du minéral et les cations compensateurs. Ces deux facteurs interviennent avec des poids différents suivant la teneur en eau du minéral. Pour des échantillons d'hectorite-Li, Mg, Ca, Sr et Ba, contenant de faibles teneurs en eau, la plus grande partie des molécules d'eau adsorbées solvate les cations compensateurs. Dans ces conditions, l'arrangement des molécules d'eau dépend essentiellement de ces derniers. Ce n'est plus le cas lorsque les cations compensateurs sont Na^+ , K^+ ou Cs^+ , ou lorsque la teneur en eau est forte (20 p. 100). La structure de l'eau dépend alors, essentiellement, du réseau de l'argile.

La spectroscopie infrarouge a permis l'identification de deux grands types de molécules d'eau :

a) les molécules qui ont la symétrie C_s , car un seul de leurs hydroxyles est engagé dans une liaison hydrogène. L'hydroxyle qui ne contracte pas de liaison hydrogène est à l'origine, sur les systèmes que nous avons étudiés, de l'absorption située vers $3\,560$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$. La bande à $3\,560\text{ cm}^{-1}$ est due aux groupes OH des molécules d'eau de solvation des cations compensateurs ou de bords de feuillets, et la bande à $3\,630\text{ cm}^{-1}$, aux groupes OH des molécules d'eau qui sont en contact avec la surface de l'argile mais qui ne solvotent pas de cations.

L'existence de l'absorption située à $3\,560$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ est la différence la plus évidente qui existe entre le spectre de l'eau adsorbée sur l'argile et le spectre de l'eau liquide.

b) les molécules d'eau qui ont la symétrie C_{2v} , car leurs deux hydroxyles contractent des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau voisines. Ces molécules d'eau ne sont pas en contact avec la surface.

L'identification de ces deux grands ensembles de molécules d'eau n'est pas simple. En particulier, les conditions requises pour l'emploi du tableau de SEIDL *et al* (1969) ne sont pas, pour un état de l'eau donné, toutes réalisées. C'est le cas des systèmes déshydratés par mise sous vide (sépiolite, hectorite-Ca). Ces difficultés sont dues d'une part, à la mauvaise résolution des bandes d'absorption de l'eau et, d'autre part, à la coexistence de plusieurs types de molécules d'eau sur la surface de l'argile. En effet, en dehors des stades ultimes de déshydratation, il n'existe pas de système pour lequel la totalité de l'eau adsorbée est dans un même état. Ceci est bien illustré par les courbes représentant le pourcentage de l'eau qui n'est pas en contact avec la surface du solide, en fonction de la teneur en eau de l'argile. Ces courbes montrent que les deux grands ensembles de molécules d'eau apparaissent dès les plus faibles humidités relatives. Leur importance relative, pour une pression partielle de vapeur d'eau donnée, est fonction de la nature du cation compensateur. En conséquence, lorsque nous identifions un état de l'eau, cela peut ne concerner qu'une fraction de l'eau adsorbée.

Le second aspect, qui traite des perturbations exercées par l'eau adsorbée sur les fréquences de vibration de valence des groupes OH de constitution, nous a permis, connaissant l'arrangement des molécules d'eau dans les espaces interlamellaires, de tenter d'estimer la fraction de l'eau fixée entre les feuillets et à l'extérieur des cristallites.

Ce calcul n'a été mené à bien que dans le cas de l'hectorite-Ba, Na et Cs, et pour des teneurs en eau inférieures ou égales à celles qui donnent la monocouche. Le cas de l'hectorite saturée par d'autres cations et hydratée à plusieurs couches, fait l'objet d'une étude actuellement en cours.

C'est, par conséquent, grâce à l'étude simultanée des perturbations exercées par l'eau adsorbée sur l'argile et réciproquement, par l'argile sur l'eau adsorbée, que nous avons pu avancer dans la connaissance du mécanisme de la rétention de l'eau par les argiles.

Cette approche nous a conduit, en outre, à reconsidérer certains éléments de la structure des minéraux. C'est ainsi, qu'à partir d'observations sur les interactions des molécules d'eau avec le réseau de l'attapulgit, nous avons été amené à rejeter l'idée proposée par GARD et FOLLETT (1968) d'un minéral formé de lattes de différentes dimensions.

Nous avons surtout porté notre attention sur la première couche de molécules d'eau qui est en contact avec la surface de l'argile. Or les spectres OD de HOD de l'hectorite-Na ou Li contenant 20 p. 100 d'eau montrent que les molécules d'eau présentes sur ces systèmes hydratés contractent des liaisons hydrogène plus faibles que dans l'eau liquide. Ces résultats traduisent incontestablement un effet de la surface sur la structure de l'eau bien au-delà de la première couche. Il reste cependant à définir la nature de ces effets et les distances auxquelles ils restent sensibles.

Enfin, la géométrie très particulière des systèmes que nous avons étudiés devrait pouvoir être mise à profit pour aborder certains aspects de la structure de l'eau dans les électrolytes, en particulier pour mieux saisir l'effet des cations.

SUMMARY

STUDY OF CLAY HYDRATION : THE WATER-MINERAL INTERACTIONS
AND THE WATER RETENTION MECHANISM.
II. — STUDY OF A SMECTITE (HECTORITE)

The methods used for studying the water present in natrolite, attapulgite and sepiolite are applied to the case of the water adsorbed on a smectite : hectorite. Several states of the water are defined during the dehydration of the mineral. Studying, for each of these states, the structure of the film of water and the interactions of the adsorbed water molecules with the structural OH groups of clay led us to :

- 1) propose a model for the arrangement of the water molecules in the interlamellar space of the one-layered hydrous systems,
- 2) calculate the percentage of the mineral's surface area actually covered by water, for various clay water contents,
- 3) estimate, for the single-layered state only, the quantities of water adsorbed on the clay's internal and external surfaces.

ZUSAMMENFASSUNG

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE HYDRATATION VON TONEN :
WECHSELWIRKUNGEN WASSER-MINERAL UND MECHANISMUS
DER WASSERZURÜCKHALTUNG.
II. — UNTERSUCHUNG ÜBER EINEN SMECTIT (HECTORIT)

Die für die Untersuchung des vorhandenen Wassers in Natrolith, Attapulgit und Sepiolith gebrauchte Verfahrenstechnik wird für den Fall des in einem Smectit-Hectorit adsorbierten Wassers verwendet. Mehrere Lagen des Wassers werden im Lauf der Dehydratation des Minerals definiert. Die Untersuchung der Struktur des Wasserfilms und der Wechselwirkungen der adsorbierten Wassermoleküle mit den OH-Gruppen des Tongerüsts für jeden einzelnen dieser Zustände hat uns zu folgendem geführt :

- 1) ein Modell der Anordnung der Wassermoleküle in den interlamellären Räumen des Systems in einer Ebene vorzuschlagen,
- 2) für verschiedene Wassergehalte des Tons den prozentualen Anteil der Mineraloberfläche, die wirklich von Wasser bedeckt ist, zu berechnen,
- 3) für die Systeme, die nicht über den ein-lagigen Zustand hinausgehen, die Mengen des auf den inneren und äusseren Oberflächen des Tons adsorbierten Wassers zu schätzen.

РЕЗЮМЕ

Изучение оводнения глин : взаимодействие вода — минерал и механизмы удержания воды.

P. ПРСТ

Методология, применявшаяся при изучении воды в натролите, аттапульгите и сепиолите, применялась также и в случае определения воды адсорбированной на одном из смектитов — гекторите. При обезвожи-

вании минерала насчитывается несколько состояний воды. Изучение каждого из этих состояний структуры водной пленки, и взаимодействия молекул адсорбированной воды с группами ОН состава глины заставляет :

1. Предложить модель размещения молекул воды в межламельлярном пространстве оводненных однослойных систем;
2. Рассчитать процент поверхности минерала действительно покрытой водой, при разных содержаниях этой воды;
3. Оценить для систем, находящихся в однослойном состоянии, количества воды адсорбированной на внутренних и внешних поверхностях глины.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ouvrages généraux

- BRUNAUER S., 1945. *The adsorption of gases and vapors*. Vol. 1. Physical adsorption. 511 p., Princeton University, Princeton.
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J., JELLI A., 1971. *Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates*. 387 p., Masson, Paris.
- ZUNDEL G., 1969. *Hydration and intermolecular interaction*, 310 p., Academic Press, New York, Londres.

Articles

- BELLAMY L. J., BLANDAMER M. J., SYMONS M. C. R., WADDINGTON D., 1971. Infra-red spectra of salt hydrates. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3435-3440.
- CALVET R., 1972. *Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs*. 141 p., Thèse Fac. Sci. Paris. a) Première partie : *Ann. agron.*, 1973, **24** (1), 73-133. b) Deuxième partie : *Ann. agron.*, 1973, **24** (2), 135-217.
- CHASSIN P., 1975. *Étude des interactions montmorillonite calcique-eau-diols : hydratation des complexes montmorillonite-diols*. 100 p., Thèse Fac. Sci. Paris.
- CHAUSSIDON J., 1970. Stretching frequencies of structural hydroxyls of hectorite and K-depleted phlogopite as influenced by interlayer cation and hydration. *Clays and Clay miner.*, **18**, 139-149.
- DYAL R. S., HENDRICKS S. B., 1950. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci.*, **69**, 421-432.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D., 1971. Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2737-2749.
- FARMER V. C., 1974. In FARMER V. C. *The infrared spectra of minerals*. The layer silicates, 331-358, Mineralogical Society, Londres.
- FERNANDEZ M., SERRATOSA J. M., JOHNS W. D., 1970. Perturbation of the stretching vibration of OH groups in phyllosilicates by the interlayer cations. *Proc. Reunion hispano-belga de minerales de la arcilla, Madrid*, 163-172.
- FIFER R. A., SCHIFFER J., 1971. Intermolecular coupling of water molecules in copper chloride dihydrate. *J. Chem. Phys.*, **54**, 5097-5102.
- GREENEWALT C. H., 1925. Partial pressure of water out of aqueous solutions of sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 522-523.
- GREINACHER E., LÜTTKE W., MECKE R., 1955. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Wasser, gelöst in organischen Lösungsmitteln. *Z. Elektrochem.*, **59**, 23-31.
- HENDRICKS S. B., NELSON R. A., ALEXANDER L. T., 1940. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1457-1464.
- LE RENARD J., MAMY J., 1971. Étude de la structure des phases hydratées des phlogopites altérées par des projections de Fourier monodimensionnelles. *Bull. Groupe fr. Argiles*, t. XXIII, 119-127.
- LOW P. F., WHITE J. L., RAVINA I., 1971. Changes in b dimension of Na-montmorillonite with interlayer swelling. *Nature Phys. Sci.*, **230**, 159-160.

- MAMY J., 1968. *Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film d'eau*, 113 p., Thèse Fac. Sci. Paris. a) Première et deuxième parties : *Ann. agron.*, 1968, **19** (2), 175-246. b) Troisième partie : *Ann. agron.*, 1968, **19** (3), 251-292.
- MAMY J., GAULTIER J. P., 1973. Applications des mesures de conductivité électrique à l'étude de l'eau fixée par des phyllites gonflantes. *Bull. Groupe fr. Argiles*, t. XXV, 43-51.
- MÉRING J., OBERLIN A., 1971. In GARD J. A., *The electron-optical investigation of clays*. The smectites, 193-229, Mineralogical Society, Londres.
- MOONEY R. W., KEENAN A. G., WOOD L. A., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1367-1371. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-Ray diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1371-1374.
- PEZERAT H., MÉRING J., 1967. Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **265**, série D, 529-532.
- PROST R., 1972. Spectre infrarouge de l'eau adsorbée sur l'hectorite saturée par différents cations à des teneurs en eau variables. *Proc. Int. Clay Conf.*, Madrid, 529-535.
- PROST R., 1973 a. Spectre infrarouge de l'eau présente dans l'attapulgitite et la sépiolite. *Bull. Groupe fr. Argiles*, XXV, 53-63.
- PROST R., 1973 b. The influence of the Christiansen effect on i.r. spectra of powders. *Clays and Clay miner.*, **21**, 363-368.
- PROST R., 1974. Spectre i.r. de l'eau présente dans la natrolite. *Spectrochim. Acta*, **30 A**, 1855-1859.
- RUSSELL J. D., FARMER V. C., 1964. Infra-red spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay Miner. Bull.*, **5**, 443-464.
- SAUMAGNE P., JOSIEN M. L., 1958. Vibrations de valence des molécules H_2O , D_2O et HDO dans les solvants organiques. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 813-820.
- SAUMAGNE P., 1970. Comparison between two models of complexed water : open water dimer and I-I complexed water. *J. Chem. Phys.*, **53**, 3768.
- TCHOUBAR C., RAUTUREAU M., CLINARD C., RAGOT J. P., 1973. Technique d'inclusion appliquée à l'étude des silicates lamellaires et fibreux. *J. Microscopie*, **18**, 147-154.
- WHITE J. L., JELLI A. N., ANDRE J. M., FRIPIAT J. J., 1967. Perturbation of OH groups in deca-tionated Y-zeolites by physically Adsorbed Gases. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 461-475.

ANNEXE

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX POUR L'ÉTUDE DES ARGILES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge pose le problème de la préparation et du conditionnement des échantillons en température et en teneur en H_2O ou D_2O . Les échantillons que nous avons utilisés se présentent sous deux formes :

1° Les dépôts. Ils sont obtenus par évaporation lente d'une suspension d'argile sur un support transparent au rayonnement infrarouge (fenêtre ou grille métallique).

2° Les films autoporteurs. Nous les obtenons de même, par évaporation lente d'une suspension d'argile, mais sur du « mylar ». Le dépôt est ensuite séparé de son support, en faisant glisser l'ensemble sur une arête vive, comme indiqué sur la figure 1.

Les dépôts de minéraux phylliteux sont suffisamment orientés pour permettre d'étudier le caractère dichroïque des bandes d'absorption en orientant l'échantillon par rapport à la direction du faisceau incident.

La diversité des problèmes posés est telle qu'il est difficile de trouver sur le marché

des montages adaptés à l'étude des argiles par spectroscopie infrarouge. Pour cette raison, nous avons dû réaliser nous-mêmes les différents dispositifs utilisés lors de l'étude de l'eau adsorbée sur les argiles.

Ces montages ont été conçus pour des appareils Beckman IR₇ et IR₁₂, dont les différents compartiments sont traversés par un courant d'air sec.

Chacun des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés comporte une unité de base qui est la cellule sur laquelle s'adaptent différents porte-échantillon ayant chacun une fonction bien déterminée. Nous décrirons d'abord la cellule, puis chacun des porte-échantillon.

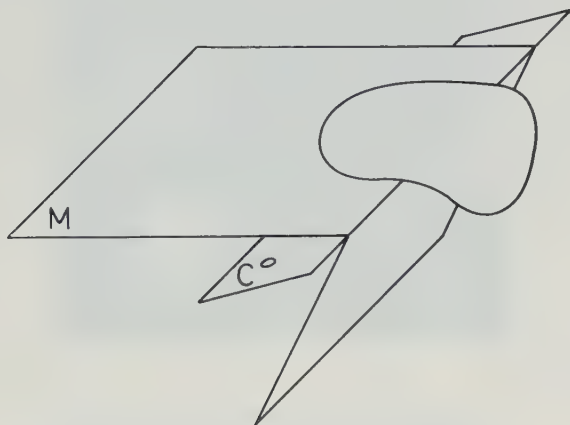


FIG. 1. — Schéma montrant le procédé utilisé pour séparer le dépôt de son support

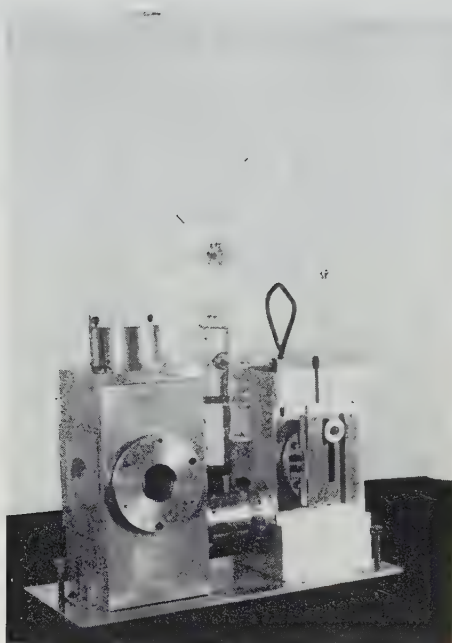
M : feuille de plastique (Mylar)
C : lame de Cutter

La cellule (photo 1 et 2), est construite en duralumin. Les fenêtres sont en CaF₂ ou en KRS₃ selon le domaine spectral exploré. L'étanchéité au vide, entre les différents éléments constituant la cellule, est assurée par des joints toriques.

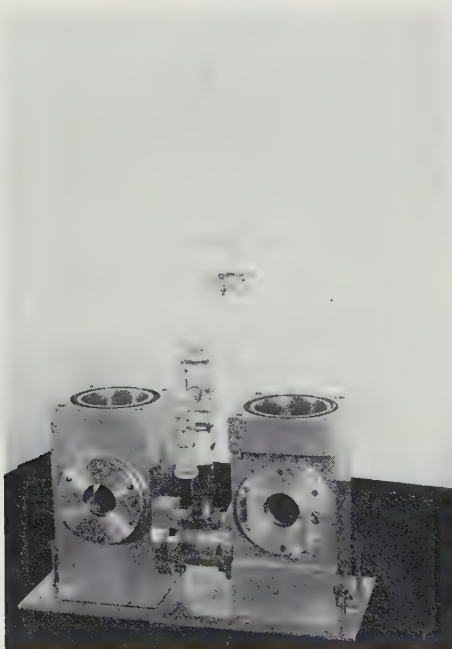
Cette cellule est constituée de deux parties identiques reliées entre elles par un cylindre creux, afin de ne pas déséquilibrer les faisceaux de mesure et de référence (même distance entre les fenêtres, même atmosphère). Du cylindre central part un dispositif en verre (raccord verre-métal Kovar) relié, grâce à un robinet à trois voies, d'une part au vide et d'autre part à une fiole pouvant contenir H₂O ou D₂O, des mélanges H₂O + H₂SO₄, en vue de fixer des humidités relatives, ou un produit organique quelconque dont la vapeur peut être mise en contact avec l'échantillon.

La cellule est solidement fixée au fond du compartiment échantillon et maintenue par l'intermédiaire de trois vis calantes. Sur la partie avant de la cellule a été ménagée une ouverture fermée par une plaque de verre collée à l'araldite, permettant de voir à l'intérieur du compartiment de mesure. Le compartiment référence est équipé d'un porte-peigne.

Sur cette unité de base que constitue la cellule s'adaptent les différents porte-échantillon décrits ci-dessous. Tous ces porte-échantillon permettent d'orienter le film ou le dépôt d'argile par rapport à la direction du faisceau incident.



1



2

PHOTOS 1 et 2. — Ces photographies représentent deux vues différentes de la cellule
Les dimensions de la plaque qui supporte la cellule sont de 300×128 mm

I. — *Porte-échantillon dont la rotation est assurée par un entraînement magnétique (fig. 2)*

Ce dispositif supprime le problème de la traversée étanche au vide, du couvercle de la cellule par un axe. Il permet l'étude du caractère dichroïque des bandes d'absorption.

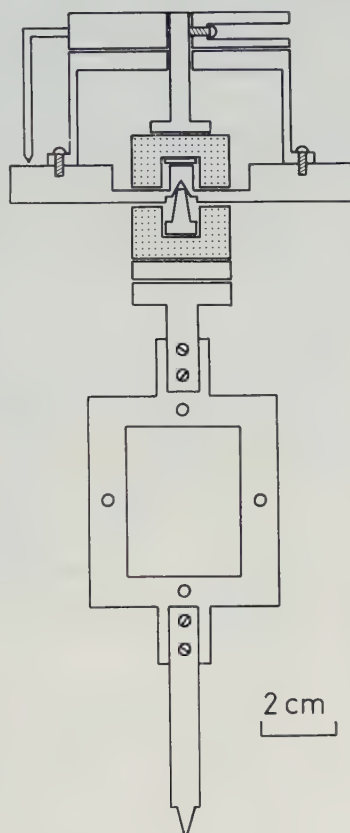


FIG. 2. — *Porte-échantillon à entraînement magnétique*

2. — *Porte-échantillon chauffant (fig. 3)*

Le chauffage se fait grâce à un fil de nichrome bobiné sur un cadre en mica dont les qualités mécaniques et isolantes sont excellentes. La résistance du fil de nichrome est de 106 ohm par mètre. La température est repérée avec un thermocouple chromel-alumel. Les différentes températures de chauffe sont obtenues en faisant varier la tension aux bornes de la résistance. Pour assurer l'étanchéité de la traversée des fils du thermocouple et des fils d'alimentation de la résistance, nous avons noyé ces derniers dans l'araldite, qui est aussi un excellent isolant. Ce cadre chauffant permet d'atteindre des températures de l'ordre de 400°C. Les enregistrements ne sont faits que lorsque l'échantillon est revenu à la température du spectrographe.

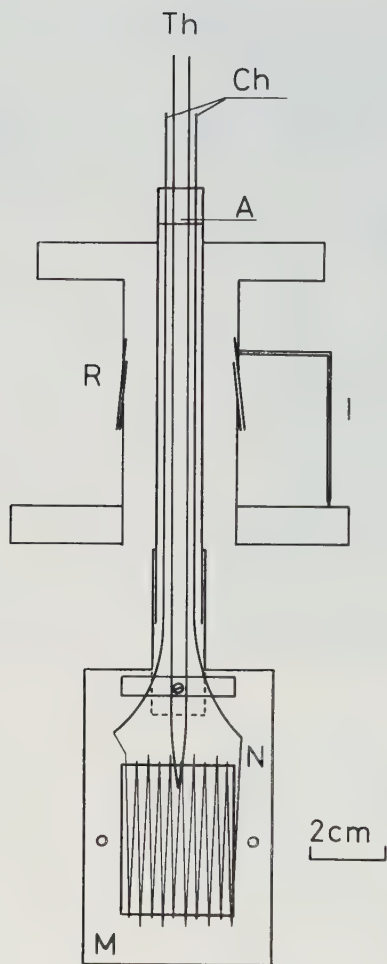


FIG. 3. — Porte-échantillon chauffant

Th : thermocouple chromel-alumel
 Ch : alimentation du fil de nichrome
 A : araldite
 R : rodage
 I : index pour repérer l'orientation
 de l'échantillon dans le faisceau.
 M : mica
 N : nichrome

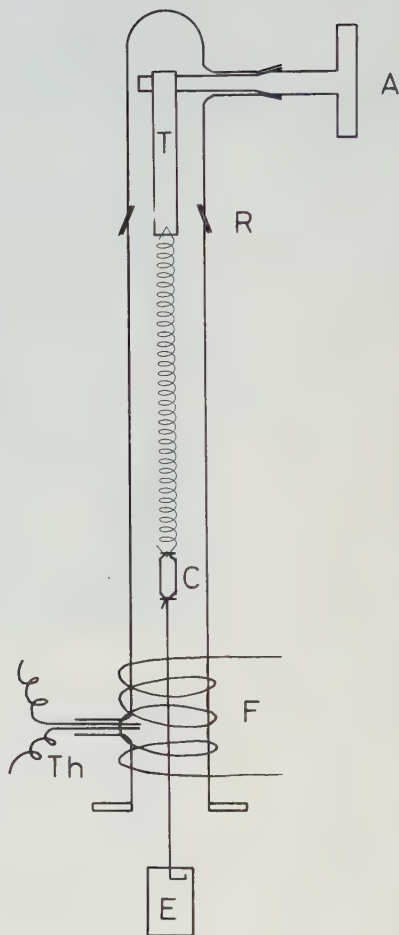


FIG. 4. — Balance pour peser l'échantillon au cours de l'enregistrement

T : ruban de téflon
 F : résistance chauffante enroulée
 autour du tube de verre
 Th : Thermocouple
 E : échantillon

3. — Balance pour peser l'échantillon au cours de l'enregistrement (fig. 4)

Les différents éléments qui constituent le montage sont notés sur la figure 4. Ce dispositif permet :

- d'amener, par l'intermédiaire de la clé A, l'échantillon E toujours à la même cote que l'on repère avec un cathétomètre au 1/100^e, de marque Boutry ;
- d'orienter le film E par rapport au faisceau, en tournant le rodage R ;
- d'amener l'échantillon E au niveau d'un petit four F, dont la température de

chauffe (de 400°C) est limitée par la nature du verre constituant le tube. La température est repérée par un thermocouple Th.

L'orientation du film a été rendue possible en utilisant le ruban de téflon T et une petite croix en métal C qui interdit toute rotation des crochets, les uns par rapport aux autres.

La sensibilité des spirales de quartz utilisées (0,6 ou 0,7 mg/mm) permet d'obtenir des pesées à quelques dixièmes de mg près.

4. — Porte-échantillon pour refroidir les films ou dépôts d'argile (fig. 5 et 6)

Ce porte-échantillon s'adapte sur la cellule dans laquelle nous pouvons faire le vide qui élimine tout risque de condensation de la vapeur d'eau sur le porte-échantillon.

La figure 5 donne le schéma d'ensemble du dispositif permettant d'abaisser la température des échantillons.

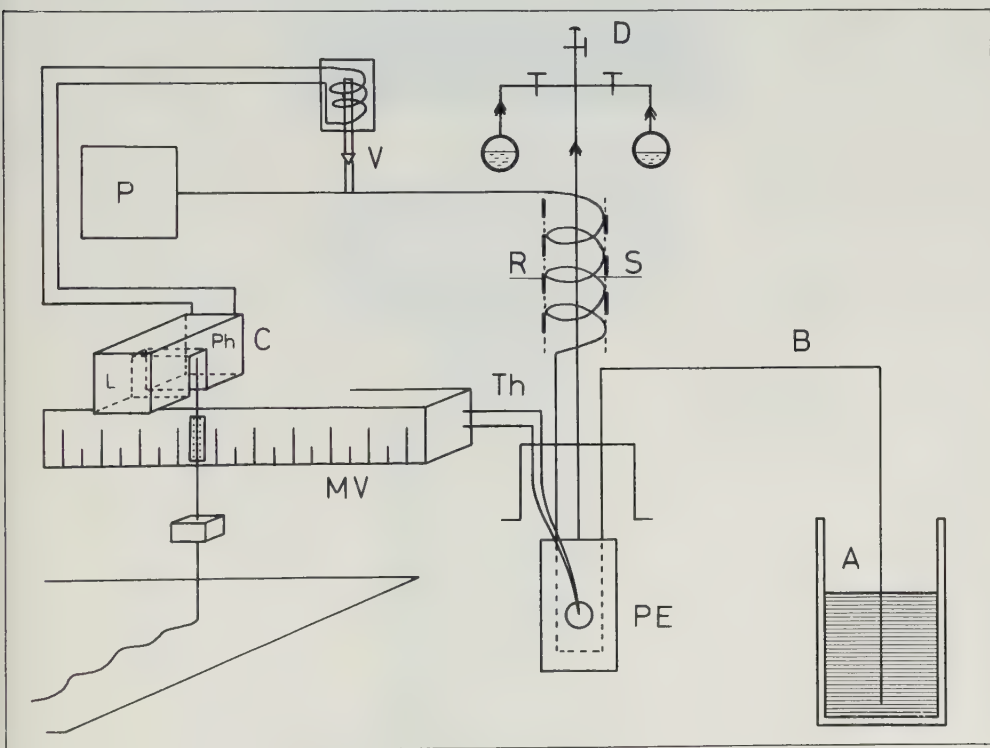


FIG. 5. — Schéma d'ensemble du dispositif permettant d'abaisser la température des échantillons

L'échantillon, placé entre deux fenêtres transparentes au rayonnement, peut être mis sous vide ou en contact avec une vapeur, grâce au dispositif en verre (D) qui surmonte le porte-échantillon PE.

L'abaissement de température s'obtient à l'aide d'une pompe à air P qui aspire, par l'intermédiaire d'un capillaire en cuivre B de 2 mm de diamètre, de l'azote liquide

contenu dans le Dewar A. Pour éviter de geler les membranes de la pompe à air, l'azote gazeux est réchauffé dans le serpentin en cuivre S sur lequel est bobinée une résistance R.

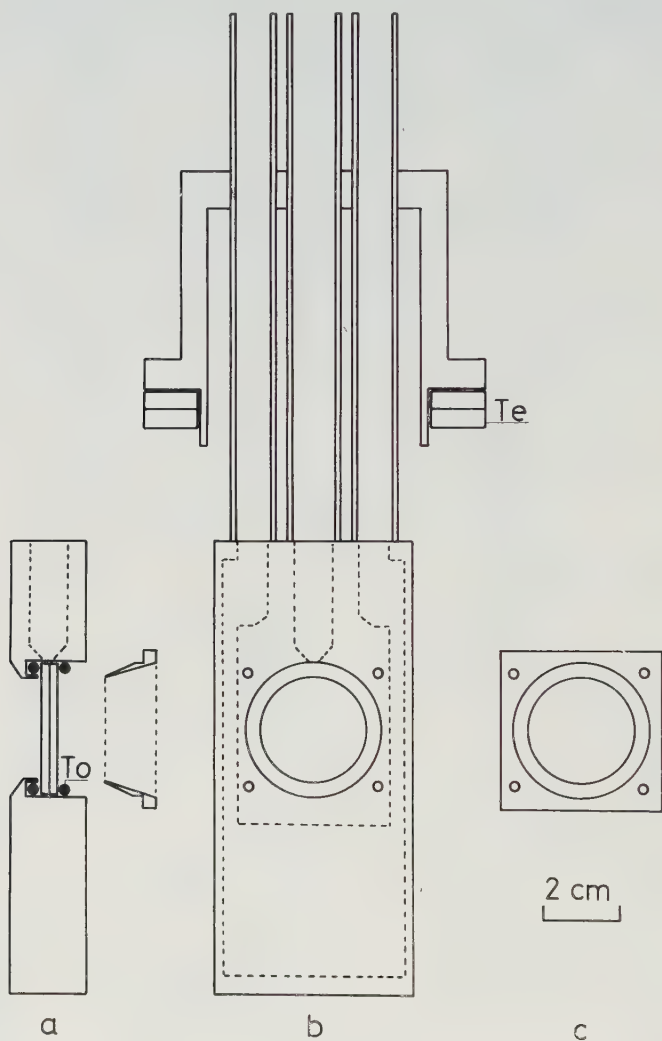


FIG. 6. — Porte-échantillon pour refroidir les films ou dépôts d'argile

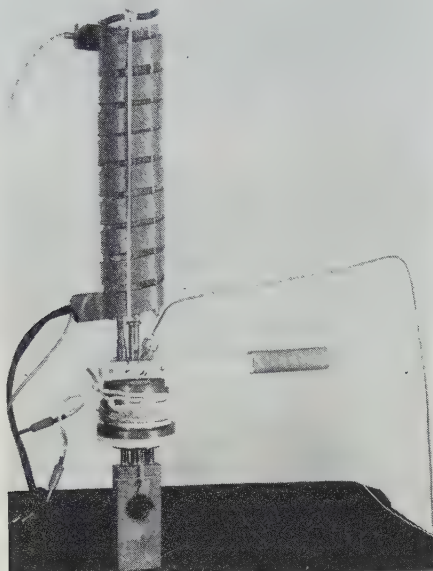
a et b : coupes de la tête du porte-échantillon suivant deux plans perpendiculaires

c : vue de face de la pièce servant au blocage des fenêtres

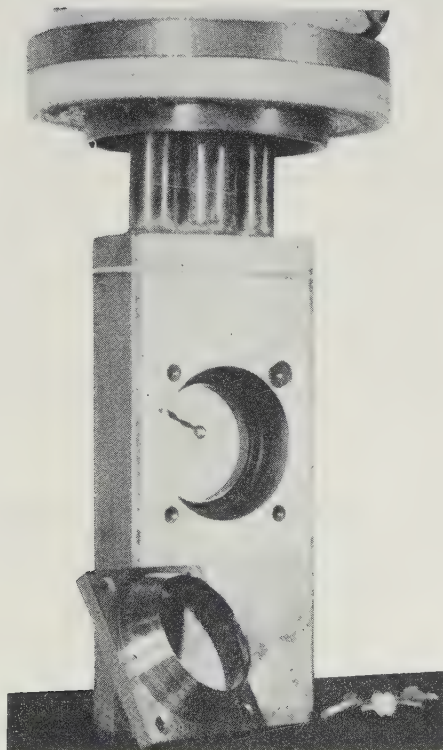
Te : joints de téflon

To : joints toriques

La régulation en température se fait par l'intermédiaire du capteur C qui commande l'ouverture ou la fermeture de la vanne V. Ce capteur, formé d'une lampe L et d'une cellule photo-résistante Ph alignées à l'aide de deux petits trous, est placé sur la graduation du millivoltmètre MV (Sefram type graphispot) correspondant à la



3



4

PHOTOS 3 et 4. — Porte-échantillon pour refroidir les films ou dépôts d'argile

tension fournie par le thermocouple Th quand la soudure a atteint la température désirée. Le passage de la plume devant le trou, provoque un obscurcissement de la cellule photorésistante et, par conséquent, la possibilité de commander l'ouverture ou la fermeture de la vanne suivant le sens de variation de la température. L'aspiration d'azote liquide est arrêtée quand la vanne est ouverte. Ce dispositif permet de réguler la température à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Nous avons signalé plus haut que le repérage de la température s'obtient par l'intermédiaire du thermocouple Th dont la soudure prend appui au centre de la fenêtre. Des essais ont été effectués en plaçant une soudure de thermocouple entre les fenêtres, là où se trouve effectivement l'échantillon. Les températures indiquées par les deux thermocouples sont voisines et de l'ordre de -125°C . En outre, le dispositif décrit ci-dessus permet d'orienter l'échantillon par rapport au faisceau incident, grâce à la résistance chauffante placée sur la tête du porte-échantillon (photo 3 et 4), qui empêche les joints de geler.

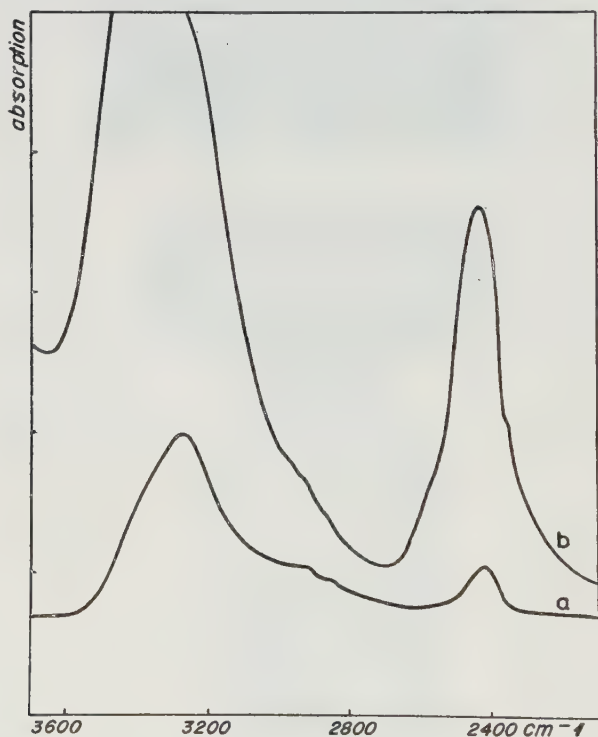


FIG. 7. — Spectre d'absorption d'une fenêtre de fluorine de 2 mm d'épaisseur refroidie à -125°C et dont la vitesse de réchauffement est voisine de 2°C par minute

a : à une température voisine de -60°C

b : à une température voisine de -50°C

Le maximum d'absorption semble se produire vers -40°C

D'un point de vue pratique, il est absolument indispensable de ne faire les enregistrements que dans la mesure où la température de l'échantillon est bien stabilisée. En effet, nous avons observé sur des systèmes non stabilisés, lorsque le porte-

échantillon est équipé de fenêtres en CaF_2 , une augmentation considérable de la densité optique à 2 430 et 3 260 cm^{-1} , due à la fluorine. La figure 7 représente les spectres obtenus au cours d'un réchauffement rapide (de l'ordre de 2°C par minute) avec une fenêtre de fluorine seule, de 2 mm d'épaisseur. Le maximum d'absorption se produit pour une température voisine de -40°C .

